



TITLE:

超音波による $\text{La}_{1-x}\text{S}_x\text{MnO}_3$ の  
四重極子効果の研究(修士論文  
(1998年度))

AUTHOR(S):

間, 広文

---

CITATION:

間, 広文. 超音波による $\text{La}_{1-x}\text{S}_x\text{MnO}_3$ の四重極子効果の研究(修士論文(1998年度)). 物性研究 1999, 73(3): 504-556

ISSUE DATE:

1999-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96751>

RIGHT:

## 修士論文 (1998年度)

# 超音波による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の四重極子効果の研究

新潟大学大学院自然科学研究科  
物質制御科学専攻

間 広文

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 目次                                                           |     |
| 第1章 序論                                                       | 505 |
| 1.1 はじめに                                                     | 505 |
| 1.2 電荷秩序                                                     | 509 |
| 1.3 $3d$ 電子系の軌道秩序                                            | 511 |
| 1.4 $4f$ 電子系の四重極子秩序                                          | 512 |
| 第2章 四重極子感受率                                                  | 514 |
| 2.1 結晶場                                                      | 514 |
| 2.2 格子歪み                                                     | 516 |
| 第3章 測定装置                                                     | 528 |
| 3.1 超音波測定装置                                                  | 528 |
| 3.2 トランスデューサ, 接着剤, 温度計                                       | 531 |
| 第4章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$                 | 532 |
| 4.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の基礎物性           | 532 |
| 4.2 実験結果                                                     | 537 |
| 4.2.1 $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の弾性定数 | 539 |
| 4.2.2 $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数   | 547 |
| 4.2.3 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の弾性定数     | 550 |
| 第5章 結論と課題                                                    | 553 |
| 5.1 結論                                                       | 553 |
| 5.2 今後の課題                                                    | 555 |
| 謝辞                                                           | 556 |

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

遷移金属化合物では不完全殻である遷移金属の $3d$ 電子が磁性を担う。 $3d$ 電子は、遷移金属イオンの最外殻に位置しており周りのイオンと混成し、遍歴しやすい。一方、希土類化合物では磁性を担うのは $4f$ 電子である。希土類化合物における $4f$ 電子は $5s$ ,  $5p$ 軌道より内殻にあり局在する傾向を示す。スピン-軌道相互作用の大きさは原子核-電子間の距離が小さくなるにつれ増大する傾向がある。遷移金属イオンの $3d$ 電子は希土類イオンの内殻に位置する $4f$ 電子に比べるとスピン-軌道相互作用は弱く、軌道とスピンの自由度は希土類化合物に比べ独立に振る舞う。

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は遷移金属化合物の中でも特に研究が行われている典型物質である。ペロブスカイト型結晶構造を図1.1に示す。化学式では $\text{ABO}_3$ と書く。体心に遷移金属(B)が位置し、面心に位置する酸素(O)は遷移金属の周りに8面体配位をとる。それらのすき間をうめるように立方体の8個の頂点に他のイオン(A)が入る。

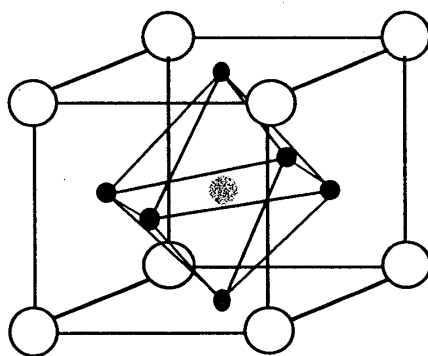


図1.1 ペロブスカイト構造.

ペロブスカイト型遷移金属酸化物には高温超伝導で有名なペロブスカイト型銅酸化物がある<sup>1-1)</sup>。高温超伝導を示すペロブスカイト型銅酸化物の結晶構造は正方晶である。正方晶の長い軸を $c$ 軸と置き、それに垂直な軸を $a$ 軸,  $b$ 軸とする。銅は酸化物中で $\text{Cu}^{2+}$ になり、 $3d$ 電子は9個である。 $\text{Cu}^{2+}$ は $ab$ 面上で正方格子を作り、その中心に酸素が位置する。また $c$ 軸方向には $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ の結合は存在しない。

$ab$ 面内において $\text{Cu}^{2+}$ と2個の $\text{O}^{2-}$ が周期的に並んでいるため $ab$ 面を $\text{CuO}_2$ 面と呼ぶ。結晶場ポテンシャルが存在しない自由原子の $3d$ 電子軌道は5重縮退( $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ )しており、スピンの自由度を合わせると10個の状態をとることが出来る。正方晶の結晶場で $3d$ 電子軌道が分裂すると、フント則を満たしスピンを平行にしてエネルギーの低いほうから $\text{Cu}^{2+}$ の $3d$ 電子軌道は9個埋まり、ペロブスカイト型酸化物は $\phi_g(x^2-y^2)$ 軌道に1個のホールが存在する系となる。高温超伝導を示すペロブスカイト型銅酸化物では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ などに見られるように $\text{La}^{3+}$ を $\text{Sr}^{2+}$ で希釈することによって $\text{CuO}_2$ 面から電子を1個取り除く。これは $\text{CuO}_2$ 面にホール（キャリア）を導入することを意味している。このホールは銅には入らず酸素に入り、結晶中を動き回る。酸素に入ったホールのスピンの $\phi_g$ 軌道のホールのスピンの結合して1重項を作りスピンを消してしまう。この1重項が超伝導の起源であり「Zhang-Rice 1重項」と呼ばれている。

また、ペロブスカイト型遷移金属酸化物にはペロブスカイト型マンガン酸化物も存在し<sup>1-2)</sup>、マンガンイオンの軌道秩序や電荷秩序などの物性を示す。典型物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は3次元的にペロブスカイト構造が結合しており、軌道秩序や電荷秩序を起こすだけでなく、金属-絶縁体転移や巨大な負の磁気抵抗など驚くべき物性を示し、活発に研究が行われている。

母物質である $\text{LaMnO}_3$ では $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ であるからマンガンイオンは $\text{Mn}^{3+}$ となる。ランタンの替りにストロンチウムを $x$ だけドーピングする。ストロンチウムは $\text{Sr}^{2+}$ であるため $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1-x : x$ となり、 $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ の電荷の自由度が現れる。図1.2に $\text{LaMnO}_3$ の $3d$ 電子における結晶場中の軌道の分裂を示す。 $\text{LaMnO}_3$ の磁性を担う $\text{Mn}^{3+}$ は8面体配位である $\text{O}^{2-}$ と6面体配位である $\text{La}^{3+}$ の立方対称の結晶場を受ける。結晶場中で $3d$ 電子軌道は $\text{La}^{3+}$ よりも $\text{O}^{2-}$ による結晶場の方が強いいため、酸素方向を避けた $T_{2g}(\Gamma_g)$ 軌道（3重項）と酸素方向に伸びた $E_g(\Gamma_g)$ 軌道（2重項）に分裂する。実際には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は斜方晶や菱面体晶の結晶構造をとる。立方晶が $[111]$ 方向に歪んだ菱面体晶では、立方対称の $T_{2g}$ 軌道（3重項）が菱面对称の $E_g^{(2)}(\Gamma_3)$ 軌道（2重項）と $A_{1g}(\Gamma_1)$ 軌道（1重項）に分裂し、立方対称の $E_g$ 軌道（2重項）はエネルギー不変のまま $E_g^{(1)}(\Gamma_3)$ 軌道（2重項）に移る。但し菱面体晶の軸は立方晶の結晶軸とは異なり、菱面体晶の $x$ 軸、 $y$ 軸、 $z$ 軸はそれぞれ立方晶における $[211]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 方向となっている。斜方晶では立方晶と同じ座標軸、軌道をとる。し

かし、斜方晶は立方晶と違って全ての軌道の縮退が解ける．図1.3にマンガンイオンの電子状態を示す．また、図1.4に立方対称の結晶場中の  $E_g$  軌道、 $T_{2g}$  軌道を示し、図1.5に菱面对称の結晶場中の  $E_g^{(1)}$  軌道、 $A_{1g}$  軌道、 $E_g^{(2)}$  軌道を示す．

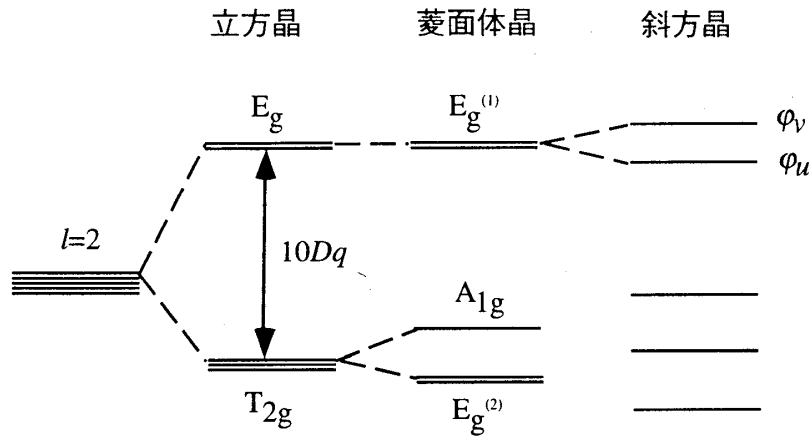


図1.2  $\text{LaMnO}_3$  の3d電子の結晶場中での軌道の分裂．

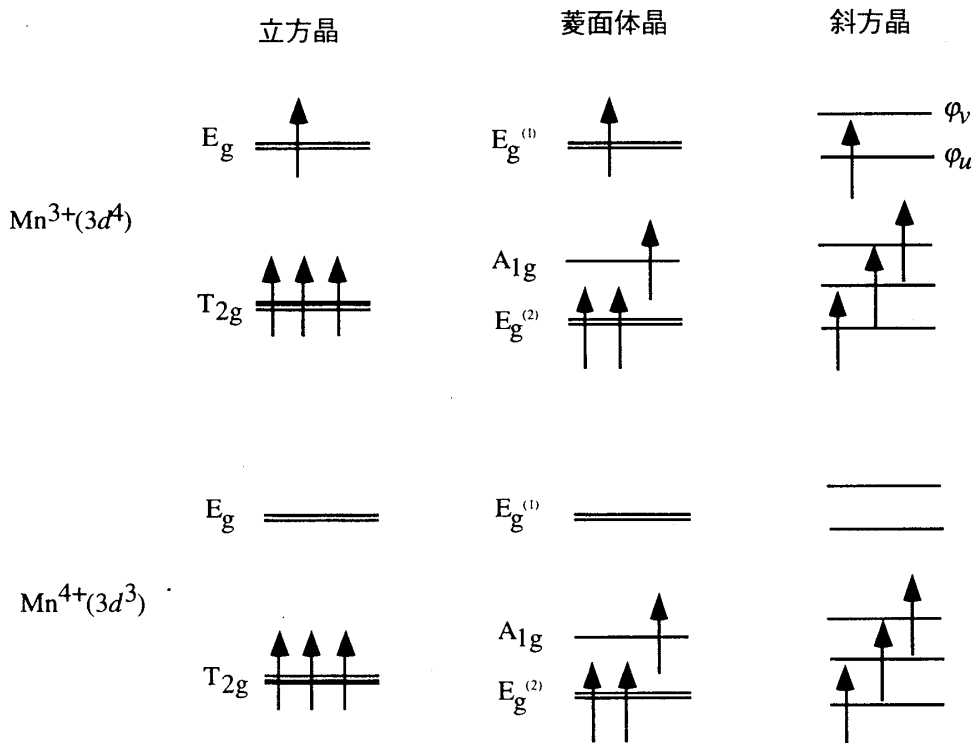


図1.3  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  のマンガンイオンの電子状態．

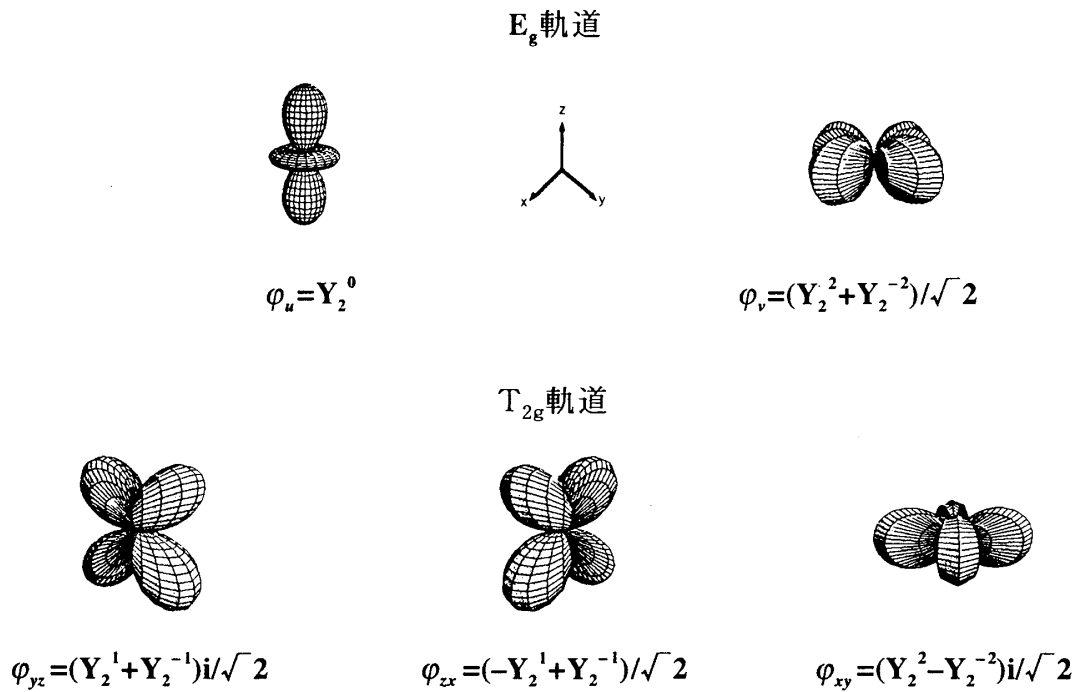


図1.4 立方対称の結晶場中の3d電子軌道.

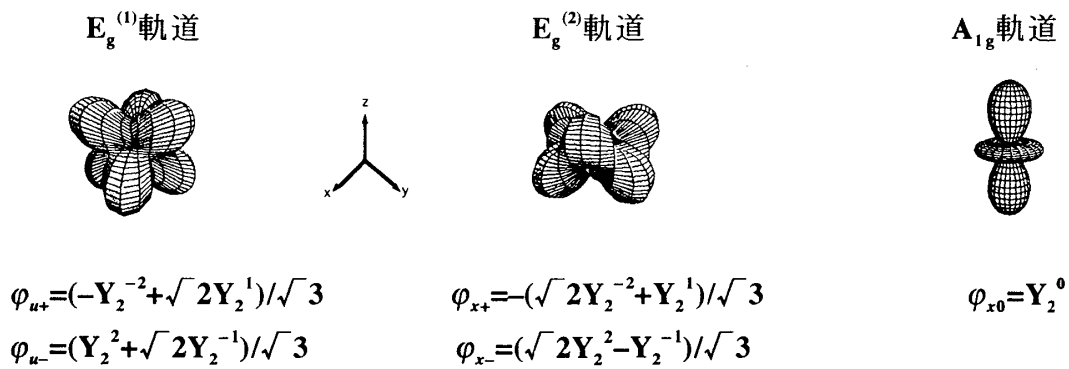


図1.5 菱面对称の結晶場中の3d電子軌道.

$Mn^{3+}$ は4個の3d電子を持ちフント則によって立方晶では $T_{2g}$ 軌道に3個がスピンを平行にして入る。 $T_{2g}$ 軌道は酸素イオンの2p軌道との混成も小さく $S=3/2$ の局在スピンを形成する。また、 $E_g$ 軌道には $T_{2g}$ 軌道に局在しているスピンの平行になるように1個の電子が入り、こちらは酸素イオンの2p軌道と強く混成して遍歴的になり伝導を担う。 $T_{2g}$ 軌道と $E_g$ 軌道のエネルギー差は $10Dq$ である。但し $D=35Ze/4a^5$ ,

$q=2er^4/105$ であり、 $r$ は遷移金属の原子核と $3d$ 電子の距離、 $a$ は周りのイオンと遷移金属の原子核との距離である。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の場合はこのエネルギー差が数 $\text{eV}(10^4\text{K})$ であり、室温以下では $T_{2g}$ 軌道から $E_g$ 軌道への励起はないものと考えられる。また、フント則を破りハイスピン状態からロースピン状態への遷移も数 $\text{eV}$ かかり、この遷移も室温以下では起きない。したがって、2重縮退している $E_g$ 軌道に1個だけ電子が入るため $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $E_g$ 軌道の軌道自由度を持つことになる。但し軌道自由度をもつのは $\text{Mn}^{3+}$ だけであり、 $\text{Mn}^{4+}$ は $T_{2g}$ 軌道の $S=3/2$ の局在スピンしか持たない。また、菱面体晶では $\text{Mn}^{3+}$ は $E_g^{(1)}$ 軌道の軌道自由度が残っているが、斜方晶では立方晶の $E_g$ 軌道が分裂する。斜方晶では軌道間で熱的に励起できない程低い温度になれば、 $3d$ 電子はエネルギーの低い $\phi_u(3z^2-r^2)$ 軌道に入り軌道自由度は消失する。このように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はスピンのみならず軌道、電荷の自由度が複雑に絡み合うことが原因となり豊富な物性が現れる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の豊富な物性を調べるために電気抵抗、磁化測定、中性子散乱など様々な実験が行われている。本研究は超音波による弾性定数測定を行い、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道、電荷、スピンの自由度が弾性定数に与える影響に注目し研究を進めた。弾性定数は歪みと一次結合をするため、格子歪みを伴う相転移では必ず弾性定数に異常が現れる。弾性定数の異常の中でも特に注目すべき点は、降温に従い弾性定数がソフト化することである。一般的に弾性定数は降温に従い格子の非調和項の影響により硬くなり、絶対度では一定の値を持つ。基底状態が縮退している系では $1/T$ に比例したソフト化が見られる場合がある。その縮退が電荷揺らぎモードであれば電荷秩序が発生し、軌道であれば軌道秩序が起こり、希土類化合物における $4f$ 電子の四重極子であれば四重極子秩序が起こりうる。したがって軌道秩序、電荷秩序を起こす $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の弾性定数はソフト化を示す可能性が高い。それらの物性を超音波実験から理解するうえで電荷秩序、軌道秩序の例を挙げる。また、四重極子感受率<sup>1-3)</sup>によって理解されている局在 $4f$ 電子系の実験データも紹介する。

## 1.2 電荷秩序

まず、電荷秩序について述べる。電荷秩序を起こす典型物質に $\text{Yb}_4\text{As}_3$ が知られ

ている。Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>は立方晶のanti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>型構造をしており、イッテルビウムは単位格子当たり16個である。またYb<sup>2+</sup>:Yb<sup>3+</sup>=3:1となっており、高温では熱的に電荷が揺らいでいる価数揺動物質である。Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>は電荷秩序（約290K）に伴い立方晶から三方晶に構造相転移を起こす。図1.5にYb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>の弾性定数の温度変化を示す。Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>の弾性定数は横波C<sub>44</sub>のみ電荷秩序の転移点に向かってソフト化する<sup>1-4)</sup>。Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>では電荷揺らぎモードの基底状態は立方対称のΓ<sub>5</sub>表現（3重項）をとり、高温相では電荷はΓ<sub>5</sub>対称性の電荷揺らぎモード間を熱的に揺らぐ。この電荷揺らぎモードは同じ対称性の格子の歪み(ε<sub>yz</sub>, ε<sub>zx</sub>, ε<sub>xy</sub>)と結合する。これを起源として弾性定数C<sub>44</sub>にキュリー項(1/T: Tは温度)に従うソフト化が生じる。低温相では三方晶に歪み、3重縮退していた立方対称のΓ<sub>5</sub>表現の電荷揺らぎモードが菱面对称のΓ<sub>1</sub>表現とΓ<sub>3</sub>表現（2重項）の電荷揺らぎモードに分裂する。そしてΓ<sub>1</sub>対称性の電荷揺らぎモードが基底状態になり電荷が凍結する。Γ<sub>1</sub>表現の電荷凍結パターンはある特定の[111]軸にYb<sup>3+</sup>が4個並び他の12個は全てYb<sup>2+</sup>になる。

電荷秩序を示すFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の弾性定数C<sub>44</sub>に対応する音速の相対変化の磁場中温度変化を図1.6に示す<sup>1-5)</sup>。ここで磁場は[010]方向に15kOeの強さで印化されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ではFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の価数揺動物質であり、約120Kで電荷の凍結を起こす。これもまた、横波C<sub>44</sub>に対応する音速が電荷秩序の転移点に向かって降温に従い1/Tに比例したソフト化を示す。しかし、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の電荷凍結パターンは現在でも不明である。

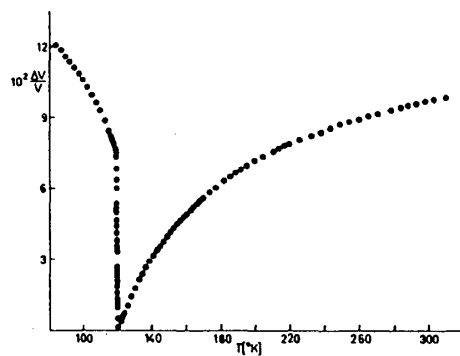
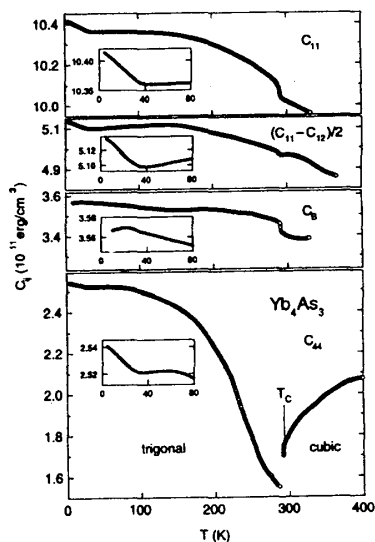


図1.5 Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>の弾性定数の温度変化<sup>1-4)</sup>。 図1.6 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の弾性定数C<sub>44</sub>に対応した音速の磁場中温度変化<sup>1-5)</sup>



### 1.3 $3d$ 電子系の軌道秩序

次にヤーンテラー効果による軌道秩序について述べる．軌道秩序を起こす遷移金属化合物の典型物質として  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ <sup>1-6)</sup> や  $\text{CsCuCl}_3$ <sup>1-7)</sup> が知られている．これらの弾性定数を図1.7, 図1.8に示す．

$\text{NiCr}_2\text{O}_4$  はスピネル型化合物であり，約300Kで立方晶から正方晶に構造相転移を起こす． $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ではニッケルは  $\text{Ni}^{2+}$  となり， $\text{O}^{2-}$  の四面体に囲まれた構造をしている． $\text{O}^{2-}$  の立方対称の結晶場により5重縮退していた軌道がエネルギーの低い  $E_g$  軌道（2重項）とエネルギーの高い  $T_{2g}$  軌道（3重項）に分裂する． $\text{Ni}^{2+}$  は  $3d$  電子が8個存在する．8個の  $3d$  電子は軌道とスピンを合わせて10個の電子状態をエネルギーの低いほうからフント則を満たして占める．したがって1個の電子が  $T_{2g}$  軌道（3重項）に入り，軌道自由度を持つ．立方晶から正方晶に歪むと  $T_{2g}$  軌道はエネルギーの低い  $B_{2g}$  軌道（1重項）とエネルギーの高い  $E_g$  軌道（2重項）に分裂するため， $T_{2g}$  軌道の自由度を担っていた電子がエネルギーを得するため  $B_{2g}$  軌道に入り軌道自由度を失う．図1.7では弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  は構造相転移に向かってソフト化している．電子が  $T_{2g}$  軌道で揺らいでおり， $T_{2g}$  軌道は， $\Gamma_3$  対称性の歪み  $\epsilon_u$  と結合する四重極子  $O_2^0$  との間に対角成分を持つため弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  に  $1/T$  に比例するソフト化が現れると理解される．正方晶に相転移しソフト化が止まるのは軌道秩序を起こし  $T_{2g}$  軌道の揺らぎが消失したためだと考えられる．

一方， $\text{CsCuCl}_3$  は六方最密構造の  $\text{CsNiCl}_3$  構造をとる． $\text{CsCuCl}_3$  は約420Kで  $D_{6h}$  から  $D_6$  への構造相転移を起こす． $\text{CsCuCl}_3$  では銅は  $\text{Cu}^{2+}$  となり， $\text{Cl}^-$  の八面体に囲まれた構造をしている． $\text{Cl}^-$  の八面体は立方対称の八面体を  $[111]$  軸に延ばした菱面对称と同じ結晶場である．菱面对称の結晶場で  $3d$  電子の軌道は図1.3に示したように分裂する． $\text{Cu}^{2+}$  は  $3d$  電子が9個なので菱面对称の  $E_g^{(1)}$  軌道に相当する六方晶における  $E_g$  軌道の軌道自由度を持つ．軌道が  $E_g$  軌道で揺らいでいて， $E_g$  軌道が歪み  $\epsilon_{yz}$ ,  $\epsilon_{zx}$  と結合する四重極子  $O_{yz}$ ,  $O_{zx}$  との間に対角成分を持つ．このため弾性定数に温度の逆数に比例したキュリー項が生じ，弾性定数のソフト化が起きている．

上の2つの例はともに電子のエネルギー利得を稼ぐため格子を歪ませるヤーン・テラー効果である．ヤーン・テラー歪み発生させうる  $\text{Ni}^{2+}$  や  $\text{Cu}^{2+}$  をヤーン・テラー活性物質という．まとめると，四面体や六面体配位の立方対称の結晶場では  $E_g$  軌

道（2重項）が基底状態となり， $3d$ 電子の数が1，3，4，6，8，9個であれば軌道自由度を持つ．一方，八面体配位の立方対称の結晶場では $T_{2g}$ 軌道（3重項）が基底となり， $3d$ 電子の数が1，2，4，6，7，9個であれば軌道自由度を持つ．軌道が縮退していれば弾性定数にソフト化が期待できる．

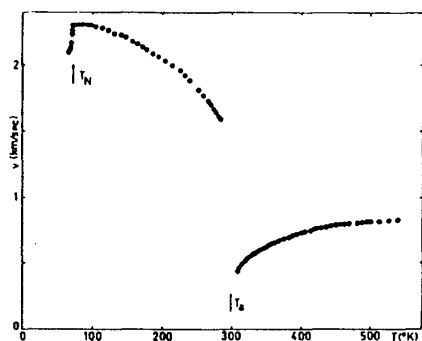


図1.7  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ に対応する音速の温度変化<sup>1-6)</sup>．

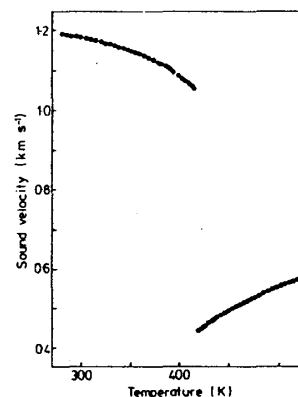


図1.8  $\text{CsCuCl}_3$ の弾性定数 $C_{44}$ に対応する音速の温度変化<sup>1-7)</sup>．

## 1.4 $4f$ 電子系の四重極子秩序

最後に四重極子感受率で理解されている実験結果を挙げる．図1.9は希土類六硼化物 $\text{RB}_6$  ( $R$ : 希土類)の弾性定数 $C_{44}$ の温度変化<sup>1-8)</sup>である．

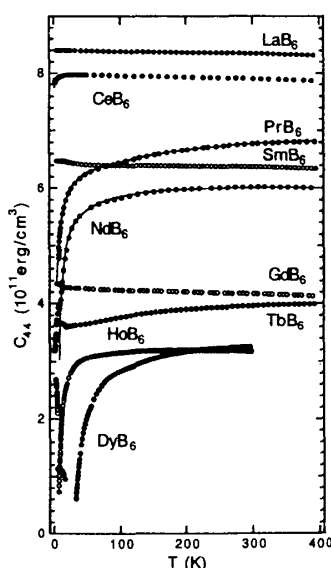


図1.9  $\text{RB}_6$  ( $R$ : 希土類)における弾性定数 $C_{44}$ の温度変化<sup>1-8)</sup>．

$\text{LaB}_6$ ,  $\text{GdB}_6$ ,  $\text{SmB}_6$ では弾性定数 $C_{44}$ にソフト化が観測されない。 $\text{LaB}_6$ ,  $\text{GdB}_6$ は $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ に軌道角運動量が存在しないため四重極子成分を持たない。したがって四重極子感受率にはソフト化は現れない。また、 $\text{SmB}_6$ は価数揺動物質であり、バルクモジュラスにソフト化が観測されており、ギャップをもった狭いバンド模型で理解されている。 $\text{TbB}_6$ はソフト化が小さく、歪み感受率のバンプレック項が主要な寄与をしている。一方、 $\text{CeB}_6$ ,  $\text{PrB}_6$ ,  $\text{NdB}_6$ ,  $\text{DyB}_6$ ,  $\text{HoB}_6$ は弾性定数 $C_{44}$ に大きなソフト化が観測される。これらの物質は、四重極子-歪み相互作用と四重極子相互作用を結晶場準位に対する摂動として取り扱う四重極子感受率を用いて弾性定数 $C_{44}$ の温度変化を説明できる。得られた結合定数は $\text{CeB}_6$ では $|\mathbf{g}_{rs}| = 190\text{K}$ ,  $\mathbf{g}'_{rs} = -2.1\text{K}$ ,  $\text{PrB}_6$ では $|\mathbf{g}_{rs}| = 200\text{K}$ ,  $\mathbf{g}'_{rs} = -0.16\text{K}$ ,  $\text{NdB}_6$ では $|\mathbf{g}_{rs}| = 83\text{K}$ ,  $\mathbf{g}'_{rs} = 0.032\text{K}$ である。 $\mathbf{g}_r$ は四重極子-歪み相互作用の結合定数であり、 $\mathbf{g}'_r$ は四重極子相互作用の結合定数である。結合定数はそれぞれの相互作用の強さを表している。 $\text{DyB}_6$ ,  $\text{HoB}_6$ は結晶場準位が分かっていないため四重極子感受率による解析は行われていない。しかし、弾性定数の解析から $\mathbf{g}'_{rs}$ が正の値を持つことが分かっている。 $\mathbf{g}'_r$ が正であれば強的に四重極子が相互作用を行い、負であれば反強的に四重極子が相互作用をする。四重極子相互作用が強のである $\text{NdB}_6$ ,  $\text{DyB}_6$ ,  $\text{HoB}_6$ では協力的ヤーン・テラー効果で構造相転移を起こし、反強的に四重極子相互作用をする $\text{CeB}_6$ ,  $\text{PrB}_6$ ではミクロには歪むがマクロな構造相転移は発生しない。

このように弾性定数の測定は軌道秩序や電荷秩序の研究に有効な手段である。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は前でも述べたが巨大な負の磁気抵抗、金属-絶縁体転移など興味深い物性も多い。これらの物性や電荷秩序、軌道秩序の起源を知るために超音波による弾性定数の実験的研究を行った。

#### 参考文献

- 1-1) 日本物理学会編：“電子と物性”，(丸善 1998)。
- 1-2) 固体物理特集号 32 (1997) 4.
- 1-3) 後藤輝孝：固体物理 25 (1990) 1.
- 1-4) T. Goto, Y. Nemoto, A. Ochiai and T. Suzuki: Phys. Rev. B 59 (1999) 269.
- 1-5) T. J. Moran and B. Luthi: Phys. Rev. 187 (1969) 710.
- 1-6) Y. Kino, B. Luthi and M. E. Mullen: Solid State Commun. 12 (1973) 275.
- 1-7) S. Hirotsu: J. Phys. C 10 (1977) 967.
- 1-8) S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. B 63 (1994) 623.

## 第2章 四重極子感受率

希土類化合物の弾性定数の温度変化にはしばしばソフト化が観測される。弾性定数のソフト化は磁性を担う不完全殻の局在 $4f$ 電子による四重極子-歪み相互作用に起因する。遷移金属化合物の場合は不完全殻が $3d$ 電子であり、 $3d$ 電子が局在している場合には同様の議論が出来る<sup>2-1)</sup>。この章では、四重極子-歪み相互作用によって生じる弾性定数の温度変化を四重極子感受率によってどのように理解できるか述べる。

### 2.1 結晶場

まず、結晶中の $3d$ 電子と格子歪みとの相互作用を考えるため群論<sup>2-2)</sup>について基礎的な知識を解説する。群論は結晶学の進歩に大いに貢献してきた。対称性の数学と呼ばれる群論を用いれば結晶においては物理量は対称化でき非常に便利である。例えば結晶中の電子は周囲のイオンにより静電場を受ける。この電場は結晶場ポテンシャルと呼ばれている。結晶場ポテンシャルは結晶が属する対称性の中で回転や鏡映に対し不変である。従って、結晶場ポテンシャルは点群における全対称表現 $\Gamma_1$ に属する基底により展開できる。ここではまず群論によって物理量を対称化するため立方晶系の点群 $O_h$ の既約表現を表2.1に、三方晶系の点群 $D_{3d}$ の既約表現を表2.2に示す。

ある関数 $f$ は一般に様々な既約表現を含む。その中からある特定の既約表現 $D^{(\beta)}$ の $lm$ 成分だけを取り出す射影演算子は次のように書ける。

$$P_{l(m)}^{(\beta)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{l(m)}^{(\beta)}(R)^* R \quad (2.1)$$

ここで $d_\beta$ は表現の次元、 $g$ は群の位数、 $\beta$ は既約表現を表す。 $D_m^{(\beta)}(R)$ は $\beta$ 表現での $R$ 操作の表現行列の $lm$ 成分を表す。この式を用いるとそれぞれの対称性における基底を求めることが出来る。表2.1、表2.2を用いてそれぞれの基底を求める。立方晶の場合は

$$\Gamma_1: r^2 = x^2 + y^2 + z^2, 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4, x^4 - 6x^2y^2 + y^4$$

$$\Gamma_3: (2z^2 - x^2 - y^2)/\sqrt{3}, x^2 - y^2$$

$$\Gamma_5: yz, zx, xy$$

となる。菱面体晶の場合は

$$\Gamma_1: r^2 = x^2 + y^2 + z^2, 2z^2 - x^2 - y^2, 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$$

$$\Gamma_3: x^2 - y^2, yz, zx, xy$$

となる。

表2.1 立方晶系の点群  $O_h$  の既約表現<sup>2-2)</sup>。

| $O_h$                 | $E$ | $6C_4$ | $3C_2$      | $8C_3$      | $I$ | $6IC_2$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | $8IC_3$ | $\Gamma, R, H$ |
|-----------------------|-----|--------|-------------|-------------|-----|---------|-------------|-------------|---------|----------------|
| $A_{1g} \Gamma_1^+$   | 1   | 1      | 1           | 1           | 1   | 1       | 1           | 1           | 1       | $\Gamma_1$     |
| $A_{2g} \Gamma_2^+$   | 1   | -1     | 1           | 1           | 1   | -1      | 1           | -1          | 1       | $\Gamma_2$     |
| $E_g \Gamma_3^+$      | 2   | 0      | 2           | 0           | 2   | 0       | 2           | 0           | -1      | $\Gamma_{12}$  |
| $T_{1g} \Gamma_4^+$   | 3   | 1      | -1          | -1          | 0   | 3       | 1           | -1          | 0       | $\Gamma_{15'}$ |
| $T_{2g} \Gamma_5^+$   | 3   | -1     | -1          | 1           | 0   | 3       | -1          | -1          | 0       | $\Gamma_{25'}$ |
| $A_{1u} \Gamma_1^-$   | 1   | 1      | 1           | 1           | -1  | -1      | -1          | -1          | -1      | $\Gamma_1'$    |
| $A_{2u} \Gamma_2^-$   | 1   | -1     | 1           | 1           | -1  | -1      | -1          | -1          | -1      | $\Gamma_2'$    |
| $E_u \Gamma_3^-$      | 2   | 0      | 2           | 0           | -2  | 0       | -2          | 0           | 1       | $\Gamma_{12}'$ |
| $T_{1u} \Gamma_4^-$   | 3   | 1      | -1          | -1          | 0   | -3      | 1           | 1           | 0       | $\Gamma_{15}$  |
| $T_{2u} \Gamma_5^-$   | 3   | -1     | -1          | 1           | 0   | -3      | 1           | 1           | 0       | $\Gamma_{25}$  |
| $E_{1/2g} \Gamma_6^+$ | 2   | -2     | $\sqrt{2}$  | $-\sqrt{2}$ | 0   | 0       | 1           | -1          | 2       | $\Gamma_6^+$   |
| $E_{3/2g} \Gamma_7^+$ | 2   | -2     | $-\sqrt{2}$ | $\sqrt{2}$  | 0   | 0       | 1           | -1          | 2       | $\Gamma_7^+$   |
| $G_{3/2g} \Gamma_8^+$ | 4   | -4     | 0           | 0           | 0   | 0       | -1          | 1           | 4       | $\Gamma_8^+$   |
| $E_{1/2u} \Gamma_6^-$ | 2   | -2     | $\sqrt{2}$  | $-\sqrt{2}$ | 0   | 0       | 1           | -1          | -2      | $\Gamma_6^-$   |
| $E_{3/2u} \Gamma_7^-$ | 2   | -2     | $-\sqrt{2}$ | $\sqrt{2}$  | 0   | 0       | 1           | -1          | -2      | $\Gamma_7^-$   |
| $G_{3/2u} \Gamma_8^-$ | 4   | -4     | 0           | 0           | 0   | 0       | -1          | 1           | -4      | $\Gamma_8^-$   |

  
 $A_{1g}: r^2, x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4$   
 $A_{2g}: x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$   
 $E_g: \{u, v\}, u \equiv 2x^2 - x^2 - y^2, v \equiv \sqrt{3}(x^2 - y^2)$   
 $T_{1g}: \{yz(y^2 - x^2), zx(x^2 - y^2), xy(x^2 - y^2)\}$   
 $T_{2g}: \{yz, zx, xy\}$   
 $\Gamma_1^+: \{\alpha, \beta\}$   
 $\Gamma_2^+: \{xy\alpha + (yz + izx)\beta, -xy\beta + (yz - izx)\alpha\}$   
 $\Gamma_3^+: \{v\beta, -u\alpha, u\beta, -v\alpha\}, \{(zx + iyz)\alpha + 2ixy\beta, -\sqrt{3}(zx + iyz)\beta, -\sqrt{3}(zx - iyz)\alpha, (zx - iyz)\beta + 2ixy\alpha\}$   
 $\Gamma_4^+: \{x\alpha + (x + iy)\beta, -x\beta + (x - iy)\alpha\}$   
 $\Gamma_5^+: \{xy\alpha, xyz\beta\}$   
 $A_{1u}: (A_{2g}) \times xyz$   
 $A_{2u}: xyz$   
 $E_u: \{xyzv, -xyzu\}$   
 $T_{1u}: \{x, y, z\}$   
 $T_{2u}: \{x(y^2 - z^2), y(x^2 - z^2), z(x^2 - y^2)\}$ 

表2.2 三方晶系の点群  $D_{3d}$  の既約表現<sup>2-2)</sup>。

| $D_{3d}$              | 基 底                                       | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $I$ | $2IC_2$ | $3\sigma_v$ | $L$     |
|-----------------------|-------------------------------------------|-----|--------|--------|-----|---------|-------------|---------|
| $A_{1g} \Gamma_1^+$   | $z^2$                                     | 1   | 1      | 1      | 1   | 1       | 1           | $L_1$   |
| $A_{2g} \Gamma_2^+$   | $x_1y_2 - y_1x_2$                         | 1   | 1      | -1     | 1   | 1       | -1          | $L_2$   |
| $E_g \Gamma_3^+$      | $\{zx, zy\}$                              | 2   | -1     | 0      | 2   | -1      | 0           | $L_3$   |
| $A_{1u} \Gamma_1^-$   | $3x^2y - y^3$                             | 1   | 1      | 1      | -1  | -1      | -1          | $L_1'$  |
| $A_{2u} \Gamma_2^-$   | $z$                                       | 1   | 1      | -1     | -1  | -1      | 1           | $L_2'$  |
| $E_u \Gamma_3^-$      | $\{x, y\}$                                | 2   | -1     | 0      | -2  | 1       | 0           | $L_3'$  |
| $E_{1/2g} \Gamma_6^+$ | $\{\alpha, \beta\}$                       | 2   | -2     | 1      | -1  | 0       | 1           | $L_4^+$ |
| $E_{3/2g} \Gamma_7^+$ | $\{zx + izy\}\alpha \pm i(zx - izy)\beta$ | 1   | -1     | -1     | 1   | $i$     | $-i$        | $L_4^+$ |
| $E_{1/2u} \Gamma_6^-$ | $\{x\alpha, z\beta\}$                     | 1   | -1     | -1     | 1   | $-i$    | $i$         | $L_4^-$ |
| $E_{3/2u} \Gamma_7^-$ | $\{x + iy\}\alpha \pm i(x - iy)\beta$     | 1   | -1     | -1     | 1   | $i$     | $-i$        | $L_4^-$ |

$$D_{3d} = D_3 \times C_i$$

※スターの表 XK (p.188) で、表現の名前は上から順に  $L_1, L_2, L_3, L_2', L_1', L_3'$  でなければならない。

いま,  $R_i=(R_i, \theta_i, \phi_i)$ にある電荷 $-Z_i e$ を持つイオンが $r=(r, \theta, \phi)$ につくる結晶場ポテンシャルは

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_i \frac{(-e)(-Z_i e)}{|r - R_i|} \quad (2.2)$$

と書ける. ここでペロブスカイト構造( $\text{LaMnO}_3$ )のマンガンの電子に対する結晶場ポテンシャルを考えてみる. 最も単純にマンガンの位置を原点において酸素( $\text{O}^{2-}$ )を $[\text{a}00]$ ,  $[0\text{a}0]$ ,  $[00\text{a}]$ ,  $[\bar{\text{a}}00]$ ,  $[0\bar{\text{a}}0]$ ,  $[00\bar{\text{a}}]$ に配置し, ランタン( $\text{La}^{3+}$ )を $[\text{aaa}]$ ,  $[\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}]$ ,  $[\text{a}\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}]$ ,  $[\bar{\text{a}}\text{a}\bar{\text{a}}]$ ,  $[\text{a}\bar{\text{a}}\text{a}]$ ,  $[\bar{\text{a}}\text{a}\text{a}]$ ,  $[\text{a}\text{a}\bar{\text{a}}]$ ,  $[\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}\text{a}]$ におくと, 結晶場ポテンシャルは以下のように表される.

$$V = B_0 + B_4 \left[ (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + 5(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \right] \quad (2.3)$$

ここに係数は $B_0=21.2e^2/a$ ,  $B_4=0.825e^2/a^5$ となる. 結晶場ポテンシャルは $\Gamma_1$ の基底だけで書くことが出来る.  $\text{LaMnO}_3$ におけるマンガンの $3d$ 電子は上の式で表される結晶場ポテンシャルの影響を受ける. 第1章でも述べたが, 立方対称の結晶場ポテンシャルを受けたマンガンの $3d$ 電子は $E_g$ 軌道(2重項)と $T_{2g}$ 軌道(3重項)の軌道に分裂する<sup>2-3)</sup>.  $E_g$ 軌道は $(3z^2-r^2)/\sqrt{3}$ ,  $x^2-y^2$ に比例する波動関数で表現され, これは $\Gamma_3$ に属する. また,  $T_{2g}$ 軌道は $yz$ ,  $zx$ ,  $xy$ に比例する波動関数で表現され, これは $\Gamma_5$ に属する.

## 2.2 格子歪み

弾性定数は結晶中に超音波を入射し測定する<sup>2-4)</sup>. 弾性定数を扱う際に連続体として結晶を扱う近似が有効である. 原子間距離は一般に数Å( $10^{-9}\text{cm}$ )である. 結晶中の超音波の音速は数km/s程度であり, 本研究では10~100MHzの超音波で測定を行なったので超音波の波長は0.5~0.05mmである. これは格子間距離よりも十分長いので連続体近似が成立する.

超音波は結晶格子を微小に歪ませながら結晶中を伝搬する. 歪みを $\varepsilon_{ij}$ と書き, 応力を $\sigma_{kl}$ とする. 応力 $\sigma_{kl}$ は面 $l$ に働く $k$ 方向の力を意味する. 一般に応力は9個ある. しかし, 結晶が平衡状態であるとき結晶にトルクは存在しない. したがって

$\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$  となる。故に、結晶中における応力は6個である。歪みは結晶中ではトルクがないことから9個の歪みテンソルは格子回転を除く6個となる。歪みは2階のテンソルで表わされ、変位ベクトル  $u$  の微小な変化量  $\partial u_i / \partial x_j$  で記述でき

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \varepsilon_{ji} \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.4)$$

と定義される。歪みが微小であればフックの法則が成り立ち、歪みと応力は1次結合の形で

$$\sigma_{kl} = \sum_{i,j} C_{kl ij} \varepsilon_{ij} \quad (2.5)$$

と書ける。ここで  $C_{kl ij}$  は弾性定数と呼ばれる。これを行列で書くと

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

となる。ここで添字は  $1=xx$ ,  $2=yy$ ,  $3=zz$ ,  $4=yz$ ,  $5=zx$ ,  $6=xy$  と簡略した。結晶点群の対称操作を行うと、独立な弾性定数の数はさらに減少する。本研究では立方晶の弾性定数と菱面体晶の弾性定数を用いた。立方晶の場合は、

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

となり、菱面体晶の場合は

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

となる。但し菱面体晶では  $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ ,  $C_{13}=C_{11}+C_{12}-C_{33}$  の関係がある。

対称化された歪みは6個から成り立っている。立方晶では対称化された歪みは  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$  の基底となっている。その変形の様子を図2.1に示した。  $\varepsilon_B$  は  $\Gamma_1$  対称性の体積の膨張および収縮を意味している。  $\varepsilon_u$  は立方晶から正方晶への歪み,  $\varepsilon_v$  は斜方晶への歪みとともに  $\Gamma_3$  に属する。また  $\Gamma_5$  に属する  $\varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy}$  は直交した主軸の角度を変化させる歪みである。そのうちの3個が同時に歪むと立方晶は菱面体晶になり, 2個ならば立方晶から単斜晶へ歪む。1個なら立方晶から斜方晶へ歪む。菱面体晶である  $D_{3d}$  における対称化された歪みも同様に図2.1の6個から成る。結晶の対称性が異なるため歪みも異なる対称性に属し, 結晶の対称性を変えない歪み  $\varepsilon_B$  と  $\varepsilon_u$  はともに  $\Gamma_1$  に属し,  $\varepsilon_v, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy}$  は  $\Gamma_3$  に属する。

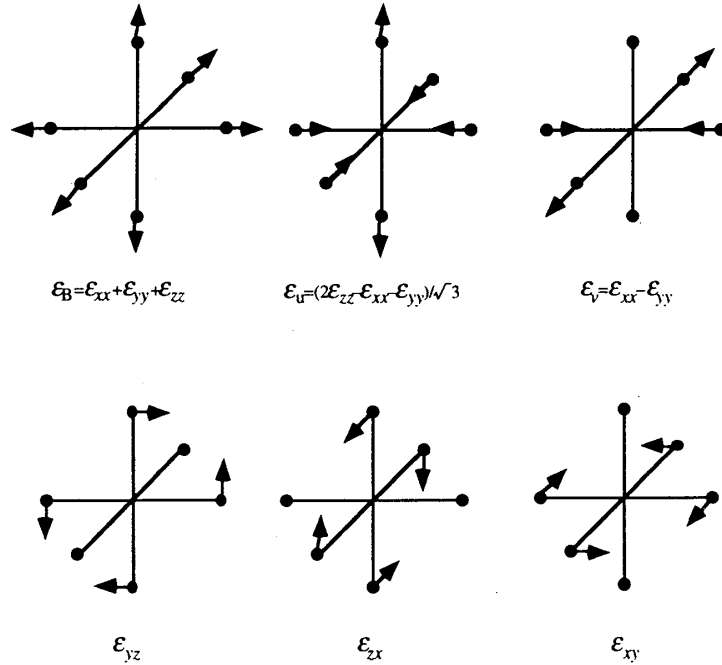


図2.1 結晶格子の歪み。



弾性エネルギーは次のように書ける.

$$F_l = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^6 \sum_{b=1}^6 C_{ab} \varepsilon_a \varepsilon_b \quad (2.9)$$

立方晶の場合, 弾性エネルギーを対称化された歪みで書くと次式となる.

$$\begin{aligned} F_l = & \frac{1}{2} \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})^2 \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \left[ \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \right\}^2 + (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 \right] \\ & + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{zy}^2) \end{aligned} \quad (2.10)$$

一方, 菱面体晶の場合は次式となる.

$$\begin{aligned} F_l = & \frac{1}{2} \frac{1}{3} (2C_{11} + 2C_{12} - C_{33}) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})^2 \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{2} (2C_{33} - C_{11} - C_{12}) \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \right]^2 \\ & + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) + \frac{1}{2} \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + \varepsilon_{xy}^2] \\ & + C_{14} [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zx} \varepsilon_{zy}] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$l=2$ 以上の軌道成分を持つ $3d$ 電子( $l=2$ )や $4f$ 電子( $l=3$ )は電気四重極子を持つ. 結晶中の遷移金属イオンの $3d$ 電子の軌道状態は周りのイオンからの静電ポテンシャルを受け, 結晶場により軌道状態は分裂する. 例えば, 立方晶系では軌道状態は $T_{2g}$ 軌道と $E_g$ 軌道に分かれる. 外部から超音波によって格子歪みが誘起されると,  $3d$ 電子には摂動として作用しそのエネルギーは変化する. この結合を四重極子-歪み相互作用と呼び,  $H_{QS} = \sum_{\Gamma\gamma} \mathbf{g}_{\Gamma} \cdot \mathbf{O}_{\Gamma\gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma}$ と書くことが出来る. 立方晶の場合, 6個の対称化された歪みを用いて

$$H_{QS} = \mathbf{g}_{\Gamma_1} \cdot \mathbf{O}_B \varepsilon_B + \mathbf{g}_{\Gamma_3} (O_2^0 \varepsilon_u + O_2^0 \varepsilon_v) + \mathbf{g}_{\Gamma_5} (O_{yz} \varepsilon_{yz} + O_{zx} \varepsilon_{zx} + O_{xy} \varepsilon_{xy}) \quad (2.12)$$

と書ける. また, 菱面体晶の場合も同様に

$$H_{QS} = \mathbf{g}_{\Gamma_1}^{(1)} \cdot \mathbf{O}_B \varepsilon_B + \mathbf{g}_{\Gamma_3}^{(2)} \cdot \mathbf{O}_2^0 \varepsilon_u + \mathbf{g}_{\Gamma_3}^{(1)} (O_{yz} \varepsilon_{yz} + O_{zx} \varepsilon_{zx}) + \mathbf{g}_{\Gamma_3}^{(2)} (O_2^0 \varepsilon_v + O_{xy} \varepsilon_{xy}) \quad (2.13)$$

と書ける．但し $O_{\Gamma\gamma}$ は四重極子演算子であり，軌道角運動量 $l_x, l_y, l_z$ の2次式で書くことが出来る．四重極子は $Q_{\Gamma\gamma} = Ze\alpha_l \langle r^2 \rangle O_{\Gamma\gamma}$ と書くことができ，図2.2に示すような異方的電荷分布をもっている．

超音波によって結晶に与える歪みは微小である．したがって四重極子-歪み相互作用

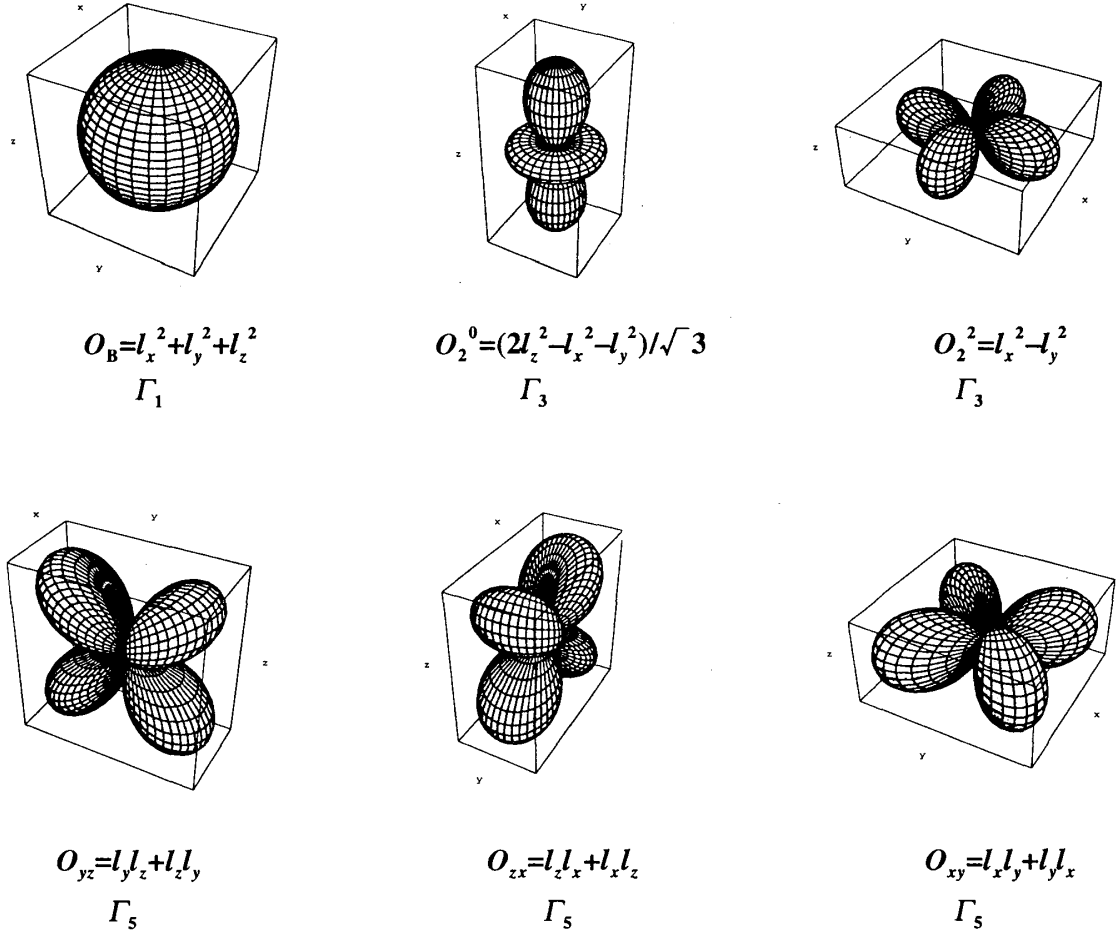


図2.2 四重極子の異方的電荷分布と対称性．

は結晶場ポテンシャルに比べるかなり小さくなるので，結晶場準位に対する摂動として扱うことができる．結晶場の影響を受けた $3d$ 電子の軌道状態を $|i\rangle$ とする．歪みに対する2次の摂動までを考えると電子状態のエネルギーは

$$E_i(\epsilon_{\Gamma\gamma}) = E_i^{(0)} + g_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma\gamma} \langle i | O_{\Gamma\gamma} | i \rangle + g_{\Gamma}^2 \epsilon_{\Gamma\gamma}^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | O_{\Gamma\gamma} | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.14)$$

となる．四重極子-歪み相互作用がない場合の弾性エネルギーはフックの法則から  $F_i^{(0)} = \sum_{\gamma} C_{\gamma}^0 \varepsilon_{\gamma}^2 / 2$  となる．したがって全自由エネルギーは

$$F_{\text{total}} = F_i^{(0)} - k_B T \log Z^N \quad (2.15)$$

と書ける．ここで1個の磁性イオンに対する状態和は  $Z = \sum_i \exp(-E_i(\varepsilon_{\gamma})/k_B T)$  と書ける．また， $N$  は単位体積あたりのイオン数であり， $k_B$  はボルツマン定数である．弾性定数は全自由エネルギーを歪みで2階微分し， $\varepsilon_{\gamma} \rightarrow 0$  の極限操作を行うことにより求めることができる．結局，弾性定数は次式となる．

$$C_{\gamma}(T) = \left( \frac{\partial^2 F_{\text{total}}}{\partial \varepsilon_{\gamma}^2} \right)_{\varepsilon_{\gamma} \rightarrow 0} = C_{\gamma}^0 - N g_{\gamma}^2 \chi_{\gamma}(T) \quad (2.16)$$

このとき， $\chi_{\gamma}(T)$  を四重極子感受率と呼び

$$-g_{\gamma}^2 \chi_{\gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial \varepsilon_{\gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left[ \left\langle \left( \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\gamma}} \right\rangle^2 \right] \quad (2.17)$$

と書ける．また， $\langle A \rangle$  は  $A$  のボルツマン熱平均を意味する．第1項は2次の摂動が寄与し，四重極子演算子の非対角成分が寄与するヴァン・ブレック項である．ヴァン・ブレック項は低温では一定値をとる．第2項は1次の摂動が寄与し，四重極子演算子の対角成分が寄与するキュリー項である．キュリー項は  $1/T$  に比例し，低温で弾性定数を減少させる項である．

図1.3に示したように立方晶の場合， $E_g$  軌道は  $\varphi_u, \varphi_v$  の2重項であり， $T_{2g}$  軌道は  $\varphi_{yz}, \varphi_{zx}, \varphi_{xy}$  の3重項である．また，菱面体晶の場合， $E_g^{(1)}$  軌道は  $\varphi_{u+}, \varphi_{u-}$  の2重項であり， $E_g^{(2)}$  軌道は  $\varphi_{x+}, \varphi_{x-}$  の2重項である．また， $A_{1g}$  軌道は  $\varphi_{x0}$  の1重項である．ここで，立方晶及び菱面体晶の軌道に対する四重極子演算子のマトリックス  $\langle i | O_{\gamma} | j \rangle$  を表2.3，表2.4に示す．但し表2.3，2.4の  $|i\rangle$  は軌道角運動量  $l$  の  $z$  成分が  $l_z = i$  であることを意味している．

立方晶の結晶場では  $\text{Mn}^{3+}$  イオンは  $E_g$  軌道の軌道自由度を持つ．第1章でも述べたが  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の場合， $T_{2g}$  軌道から  $E_g$  軌道に電子を励起するには数  $\text{eV}$  のエネルギーが必要である．また， $E_g$  軌道から  $T_{2g}$  軌道への遷移（ハイスピン状態からロー spin 状態への遷移）も数  $\text{eV}$  のエネルギーが必要である．したがって，電子の遷

移は $E_g$ 軌道内でのみ起こる．本研究では1個の電子が2重縮対した $E_g$ 軌道で揺らいでいるモデルを考える． $E_g$ 軌道 $\varphi_u$ ,  $\varphi_v$ の四重極子成分である2行2列の行列要素を用いる．また菱面体晶の場合は $E_g^{(1)}$ 軌道の揺らぎを考え， $E_g^{(1)}$ 軌道 $\varphi_{u+}$ ,  $\varphi_{u-}$ の四重極子成分である2行2列の行列要素を用いる．この行列を用いて四重極子感受率を求める．

表2.3  $Mn^{3+}$ イオンの立方晶における $3d$ 電子軌道の四重極子成分．

$$\begin{aligned}\varphi_u &= |0\rangle & \varphi_{yz} &= (|1\rangle + |-1\rangle)i/\sqrt{2} & \varphi_{xy} &= (|2\rangle - |-2\rangle)i/\sqrt{2} \\ \varphi_v &= (|2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2} & \varphi_{zx} &= (-|1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}\end{aligned}$$

$$O_2^0 = \begin{pmatrix} | \varphi_u \rangle & | \varphi_v \rangle & | \varphi_{yz} \rangle & | \varphi_{zx} \rangle & | \varphi_{xy} \rangle \\ \begin{pmatrix} -2\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{matrix} | \varphi_u \rangle \\ | \varphi_v \rangle \\ | \varphi_{yz} \rangle \\ | \varphi_{zx} \rangle \\ | \varphi_{xy} \rangle \end{matrix}$$

$$O_2^2 = \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_{yz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_{zx} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ -\sqrt{3} & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_{xy} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

表2.4  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの菱面体晶における  $3d$  電子軌道の四重極子成分.

$$\begin{aligned}\varphi_{u+} &= (-| -2 \rangle + \sqrt{2}| 1 \rangle) / \sqrt{3} & \varphi_{x+} &= -(\sqrt{2}| -2 \rangle + | 1 \rangle) / \sqrt{3} \\ \varphi_{u-} &= (| 2 \rangle + \sqrt{2}| -1 \rangle) / \sqrt{3} & \varphi_{x-} &= (\sqrt{2}| 2 \rangle - | -1 \rangle) / \sqrt{3} \\ \varphi_{x0} &= | 0 \rangle\end{aligned}$$

$$O_2^0 = \begin{pmatrix} | \varphi_{u+} \rangle & | \varphi_{u-} \rangle & | \varphi_{x+} \rangle & | \varphi_{x-} \rangle & | \varphi_{x0} \rangle \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ \sqrt{6} & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{3} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{matrix} | \varphi_{u+} \rangle \\ | \varphi_{u-} \rangle \\ | \varphi_{x+} \rangle \\ | \varphi_{x-} \rangle \\ | \varphi_{x0} \rangle \end{matrix}$$

$$O_{yz} = \begin{pmatrix} 0 & -2\sqrt{2}i & 0 & -i & i \\ 2\sqrt{2}i & 0 & i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 & 2\sqrt{2}i & -\frac{\sqrt{2}i}{2} \\ i & 0 & -2\sqrt{2}i & 0 & -\frac{\sqrt{2}i}{2} \\ -i & -i & \frac{\sqrt{2}i}{2} & \frac{\sqrt{2}i}{2} & 0 \end{pmatrix} O_2^2 = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & -\sqrt{2} & -\sqrt{2} \\ 2 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & 1 & -2 \\ -\sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & 2 \\ -\sqrt{2} & \sqrt{2} & -2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_{zx} = \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 1 & 1 \\ 2\sqrt{2} & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -2\sqrt{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ 1 & 0 & -2\sqrt{2} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 1 & -1 & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \end{pmatrix} O_{xy} = \begin{pmatrix} 0 & 2i & 0 & -\sqrt{2}i & \sqrt{2}i \\ -2i & 0 & \sqrt{2}i & 0 & -\sqrt{2}i \\ 0 & -\sqrt{2}i & 0 & i & 2i \\ \sqrt{2}i & 0 & -i & 0 & 2i \\ -\sqrt{2}i & -\sqrt{2}i & -2i & -2i & 0 \end{pmatrix}$$

立方晶の場合、 $O_2^0$ は対角成分だけを持ち、 $O_2^2$ も対角化すれば $O_2^0$ と同じ行列成分を持つ。また、 $O_{yz}$ 、 $O_{zx}$ 、 $O_{xy}$ は行列成分を持たない。 $-\chi_{\Gamma_3}$ では $O_2^0$ 、 $O_2^2$ のどちらを用いてもよく、 $-\chi_{\Gamma_5}$ についても $O_{yz}$ 、 $O_{zx}$ 、 $O_{xy}$ のどれを用いても良い。今回は $O_2^0$ と $O_{yz}$ の $\phi_u$ 、 $\phi_v$ の四重極子成分である2行2列の行列要素を用いる。 $O_2^0$ は

$$O_2^0 = \begin{pmatrix} -2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 2\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

となり、この行列を用いて弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の四重極子感受率は $-\chi_{\Gamma_3}=-12/k_B T$ となる。この四重極子感受率を用いて、 $(C_{11}-C_{12})/2=(C_{11}^0-C_{12}^0)/2-Ng_{\Gamma_3}^2\chi_{\Gamma_3}$ となり、低温で $1/T$ に比例したソフト化が期待できる。一方、 $O_{yz}$ は

$$O_{yz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

であり、成分が存在しないので、 $C_{44}$ にソフト化は期待できない。4章で詳しく述べるが $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の超音波実験で述べるように、 $x=0.12$ および $0.165$ の試料では $(C_{11}-C_{12})/2$ にソフト化が観測され、 $C_{44}$ にはソフト化が存在していない。

菱面体晶も同様に $E_g^{(1)}$ 軌道 $\phi_{u+}$ 、 $\phi_{u-}$ の四重極子成分である2行2列の行列要素を用いる。 $O_{yz}$ は

$$O_{yz} = \begin{pmatrix} 2\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

であるから、弾性定数 $C_{44}$ の四重極子感受率は $-\chi_{\Gamma_3}^{(1)}=-8/k_B T$ となる。この四重極子感受率を用いて、 $C_{44}=C_{44}^0-Ng_{\Gamma_3}^2\chi_{\Gamma_3}^{(1)}$ となる。また、 $O_2^2$ は

$$O_2^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

であり、 $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ の四重極子感受率は $-\chi_{\Gamma_3}^{(2)}=-4/k_B T$ となる。この四重極子感受率を用いて、 $C_{66}=C_{66}^0-Ng_{\Gamma_3}^2\chi_{\Gamma_3}^{(2)}$ となる。

各サイトに $3d$ 電子が局在していれば、 $3d$ 電子間に四重極子相互作用が存在し、弾性定数の温度依存性に影響を与える。四重極子相互作用のハミルトニアンは、立方晶では次式で書ける。

$$\begin{aligned}
 H_{QQ} = & - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma 3} (O_{2(\alpha)}^0 O_{2(\beta)}^0 + O_{2(\alpha)}^2 O_{2(\beta)}^2) \\
 & - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma 5} (O_{yz(\alpha)} O_{yz(\beta)} + O_{zx(\alpha)} O_{zx(\beta)} + O_{xy(\alpha)} O_{xy(\beta)})
 \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここに、 $\alpha, \beta$  はイオンのサイトを表す。分子場近似を用いると、立方晶の場合

$$\begin{aligned}
 H_{QQ} = & - \sum_{\alpha} g_{\Gamma 3} \langle O_2^0 \rangle O_{2(\alpha)}^0 + \langle O_2^2 \rangle O_{2(\alpha)}^2 \\
 & - \sum_{\alpha} g_{\Gamma 5} (\langle O_{yz} \rangle O_{yz(\alpha)} + \langle O_{zx} \rangle O_{zx(\alpha)} + \langle O_{xy} \rangle O_{xy(\alpha)})
 \end{aligned} \quad (2.23)$$

と書ける。同様に菱面体晶での四重極子相互作用は

$$\begin{aligned}
 H_{QQ} = & - \sum_{\alpha} g_{\Gamma 1} \langle O_2^0 \rangle O_{2(\alpha)}^0 \\
 & - \sum_{\alpha} g_{\Gamma 3} (\langle O_2^2 \rangle O_{2(\alpha)}^2 + \langle O_{xy} \rangle O_{xy(\alpha)}) \\
 & - \sum_{\alpha} g_{\Gamma 3} (\langle O_{yz} \rangle O_{yz(\alpha)} + \langle O_{zx} \rangle O_{zx(\alpha)})
 \end{aligned} \quad (2.24)$$

と書ける。したがって、四重極子-歪み相互作用と四重極子相互作用を合わせたハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H_{QS} + H_{QQ} = & g_{\Gamma} \sum_{\alpha} O_{\Gamma(\alpha)} \varepsilon_{\Gamma} - g_{\Gamma}' \sum_{\alpha} \langle O_{\Gamma} \rangle O_{\Gamma(\alpha)} \\
 = & g_{\Gamma} \sum_{\alpha} O_{\Gamma(\alpha)} \left( \varepsilon_{\Gamma} - \frac{\langle O_{\Gamma} \rangle g_{\Gamma}'}{g_{\Gamma}} \right)
 \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。 $\varepsilon_{\Gamma} - \langle O_{\Gamma} \rangle g_{\Gamma}' / g_{\Gamma}$  は有効歪み  $\varepsilon_{\Gamma}^{\text{eff}}$  とみなせる。歪みは微小であるから (2.14) 式より

$$\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \equiv g_{\Gamma} \langle i | O_{\Gamma} | i \rangle \quad (2.26)$$

であり、(2.26) 式を用いて (2.15) 式の自由エネルギーを歪みで 1 階微分すると

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} = \frac{N}{Z} \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right) e^{(-E_i/k_B T)} = g_{\Gamma} \frac{N}{Z} \sum_i \langle i | O_{\Gamma} | i \rangle e^{(-E_i/k_B T)} = N g_{\Gamma} \langle O_{\Gamma} \rangle \quad (2.27)$$

となる．自由エネルギーを歪みで2階微分し， $\varepsilon_{\Gamma\gamma} \rightarrow 0$ の極限操作を行なうことで弾性定数を求めることが出来る．四重極子-歪み相互作用から求めた(2.16)および(2.17)式を用いて

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}^2} = N g_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle = -N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T) \quad (2.28)$$

となる．したがって $\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle = -g_{\Gamma} \chi_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma}$ となり，この $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ に(2.25)式から得られた $\varepsilon_{\Gamma\gamma}^{\text{eff}}$ を代入し， $\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle$ について整理すると

$$\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle = \frac{-g_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(T)}{1 - g_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(T)} \varepsilon_{\Gamma\gamma} \quad (2.29)$$

となる．したがって，一般的な弾性定数の式

$$C_{\Gamma}(T) = C_{\Gamma}^0 - N g_{\Gamma}^2 \frac{\chi_{\Gamma}(T)}{1 - g_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(T)} \quad (2.30)$$

を得る．

4章で述べる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の弾性定数の温度変化は(2.30)式で解析した．最後に対称化された歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ ，それらの歪みと相互作用をする四重極子の演算子 $O_{\Gamma\gamma}$ とそれらの歪みに対応する弾性定数を表2.5にまとめた．



表2.5 立方晶および菱面体晶での対称化された歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ . それらの歪みと相互作用をする四重極子の演算子 $O_{\Gamma\gamma}$ とそれらの歪みに対応する弾性定数.

### 立方晶

| 対称性                | 歪み<br>$\varepsilon_{\Gamma\gamma}$                                                                                                            | 四重極子演算子<br>$O_{\Gamma\gamma}$                                                                | 弾性定数<br>$C_{\Gamma}$   |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $\Gamma_1(A_{1g})$ | $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$                                                                      | $O_B = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$                                                                | $(C_{11} + 2C_{12})/3$ |
| $\Gamma_3(E_g)$    | $\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$<br>$\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ | $O_2^0 = (2l_z^2 - l_x^2 - l_y^2)/\sqrt{3}$<br>$O_2^2 = l_x^2 - l_y^2$                       | $(C_{11} - C_{12})/2$  |
| $\Gamma_5(T_{2g})$ | $\varepsilon_{yz}$<br>$\varepsilon_{zx}$<br>$\varepsilon_{xy}$                                                                                | $O_{yz} = l_y l_z + l_z l_y$<br>$O_{zx} = l_z l_x + l_x l_z$<br>$O_{xy} = l_x l_y + l_y l_x$ | $C_{44}$               |

### 菱面体晶

| 対称性                | 歪み<br>$\varepsilon_{\Gamma\gamma}$                                                                                                                               | 四重極子演算子<br>$O_{\Gamma\gamma}$                                                | 弾性定数<br>$C_{\Gamma}$                                                |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\Gamma_1(A_{1g})$ | $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$<br>$\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$ | $O_B = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$<br>$O_2^0 = (2l_z^2 - l_x^2 - l_y^2)/\sqrt{3}$ | $(2C_{11} + 2C_{12} - C_{33})/3$<br>$(2C_{33} - C_{11} - C_{12})/2$ |
| $\Gamma_3(E_g)$    | $\varepsilon_{yz}$<br>$\varepsilon_{zx}$                                                                                                                         | $O_{yz} = l_y l_z + l_z l_y$<br>$O_{zx} = l_z l_x + l_x l_z$                 | $C_{44}$                                                            |
|                    | $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$<br>$\varepsilon_{xy}$                                                                                      | $O_2^2$<br>$O_{xy} = l_x l_y + l_y l_x$                                      | $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$                                      |

#### 参考文献

- 2-1) M. Kataoka and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. 32 (1972) 113.  
 2-2) 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: “応用群論”, (裳華房 1973).  
 2-3) 上村洸, 菅野暁, 田辺行人: “配位子場理論とその応用”, (裳華房 1969).  
 2-4) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* 7th Edition (Jhon Wiley & Sons 1996).

## 第3章 測定装置

本研究では超音波測定装置， $^4\text{He}$ クライオスタット，超伝導マグネット（8テスラ）を使用した．本章では使用した超音波測定装置<sup>3-1,2)</sup>，トランスデューサ，試料とトランスデューサを接着する接着剤および温度計について説明する．

### 3.1 超音波測定装置

本研究では位相比較法を用いて音速の相対変化（ $\Delta v/v$ ）を求める．位相比較法による相対音速測定装置の測定原理を図3.1に示す．信号発生器から発振された正弦波

$$V_R = A \sin(2\pi f t) \quad (3.1)$$

の電気信号はパワーデバイダーで二つに分岐され，一方は参照信号として直接位相検出器へ，もう一方はダイオードゲートへ入力される．パルス発生器から出力された $0.5\mu\text{sec}$ の幅で $1\text{kHz}$ の周期のパルスで変調され，パルス状の正弦波に整形される．ダイオードゲートから出たパルス状正弦波はトランスデューサにより電気信号から超音波信号に変換される．トランスデューサの構造を図3.2に示す．トランスデューサには水晶もしくは $\text{LiNbO}_3$ の圧電結晶板を用いている．電気信号の周波数をトランスデューサの共鳴周波数に選び，超音波を発振させる．トランスデューサから出力された超音波は試料中を通過する．試料中における超音波パルスが伝搬する様子を図3.3に示す．超音波は試料の両端面で反射を繰り返す．そして超音波は入射面と反対側の試料面に接着したトランスデューサで電気信号に変えられる．これを超音波パルスエコーと呼ぶ．オシロスコープでとらえたパルスエコーの様子を図3.4に示す．同軸ケーブル中の電気信号は光速 $c=3 \times 10^8 \text{m/sec}$ の60%の速度で伝搬する．一方，超音波の伝搬速度は電気信号に比べ圧倒的に遅く，結晶中で数 $\text{km/sec}$ の速度で伝搬する．したがって，参照信号に比べ超音波パルスエコーの位相は遅れる．つまり試料長を $L$ ，試料中の音速を $v$ とすると一番目のパルスエコーは参照信号に比べ $L/v$ だけ， $n$ 番目のエコーは $(2n-1)L/v$ だけ時間の遅れが生じる．したがって $n$ 番目のエコーの位相差は

$$\phi_n = 2\pi f(2n-1)L/v \quad (3.2)$$

となる。したがって  $n$  番目のパルスエコーの出力信号は

$$V_{\text{US}} = B \exp(-\beta t) \sin(2\pi f t + \phi_n) \quad (3.3)$$

と書ける。ここに  $\beta$  は単位時間当りの超音波吸収係数である。パルスエコーと参照信号は位相検出器に入力される。位相検出器はダブルバランスミキサーによって構成されており掛算器である。その出力は

$$V = V_{\text{R}} \times V_{\text{US}} = 1/2AB \exp(-\beta t) [\cos(\phi_n) - \cos(4\pi f t + \phi_n)] \quad (3.4)$$

となる。さらにローパスフィルター  $2f$  の周波数をもつ交流成分をカットし直流成分を取り出す。位相を  $90^\circ$  シフトさせることにより出力は

$$V_{\text{OUT}} = 1/2AB \exp(-\beta t) \sin(\phi_n) \quad (3.5)$$

となる。位相検出器の出力信号  $V_{\text{OUT}}$  が一定すなわち  $\phi_n$  が一定となるように信号発生器に負帰還をかける。こうして音速の相対変化を信号発生器の周波数変化として検出できる

$$\Delta v/v = \Delta f/f \quad (3.6)$$

本研究の超音波測定では発信周波数を  $10\sim 100\text{MHz}$  とした。以上に述べたように本研究で用いた超音波測定装置では零検出法を用いているため検出系の非線型性の悪影響を除去できるため、音速の相対分解能は  $\Delta v/v = 10^{-7}$  と非常に精度が高い。

また、音速の絶対値は図2.4でのパルスエコーの間隔  $T$  と試料長  $L$  から  $v = 2L/T$  と求まる。音速の絶対値はオシロスコープ上で読み取っているので数パーセントの誤差を含んでいる。

弾性定数は密度を  $\rho$  とおくと  $C = \rho v^2$  となる。したがって、弾性定数の相対変化は  $\Delta C/C = 2(\Delta v/v) = 2(\Delta f/f)$  と求めることが出来る。他方、弾性定数の絶対値は  $C = \rho(2L/T)^2$  となる。

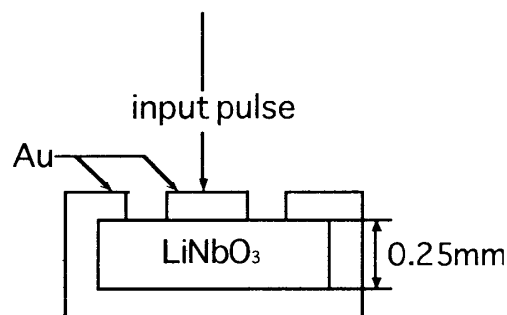
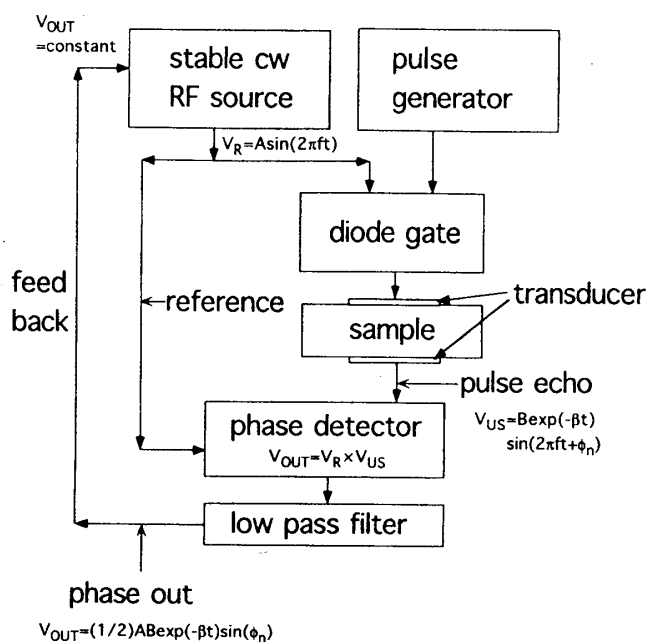


図3.1 位相比較法による音速測定装置の原理図

図3.2 トランスデューサの構造

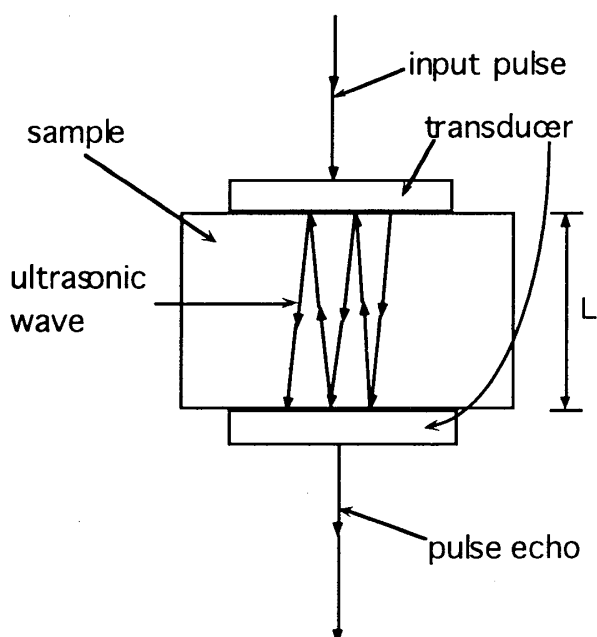


図3.3 試料中を伝わる超音波パルス

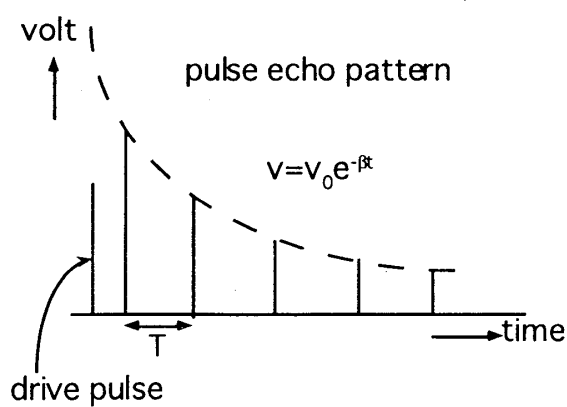


図3.4 パルスエコーの様子

### 3.2 トランスデューサ，接着剤，温度計

本研究の超音波測定においては電気信号を超音波信号に変換するトランスデューサが必要である。トランスデューサには圧電結晶を用いる。圧電結晶では印加電圧に比例した歪みが発生する。また，圧電結晶で励振された音波の周波数は，圧電結晶の厚みに反比例している。本研究ではトランスデューサとして  $\text{LiNbO}_3$  を用いた。 $\text{LiNbO}_3$  は強誘電体でZ軸に自発分極する。 $\text{LiNbO}_3$  は水晶に比較して電気-機械変換効率が優れている。 $\text{LiNbO}_3$  はウエハー状で  $L=0.25\text{mm}$  で市販されている。縦波超音波の実験ではZカットを用い，周波数定数  $N=3660\text{Hz} \cdot \text{m}$  である。ここで周波数定数は，単位長さの厚みをもつ圧電結晶で励振された音波の周波数を意味している。したがって，縦波用の  $\text{LiNbO}_3$  トランスデューサの基本周波数は  $N/L=15\text{MHz}$  となる。横波超音波の実験ではXカットの  $\text{LiNbO}_3$  のウエハーを用い，周波数定数  $N=2400[\text{Hz} \cdot \text{m}]$  となっている。したがって，横波用の  $\text{LiNbO}_3$  トランスデューサの基本周波数は  $N/L=10\text{MHz}$  となる。図3.2の様にトランスデューサは圧電結晶の表面に金薄膜を蒸着で育成し電気入力端子とアースに用いる。

また，トランスデューサから出た超音波を試料に入射するにはトランスデューサと試料の間に接着剤が必要である。 $400\text{K}$  からヘリウム温度までの広い温度領域で音速の測定を行なうために複数の接着剤を使い分けた。 $150\text{K}$  以下の低温ではRTVシリコーンゴム-液型脱酢酸タイプ（信越化学）を用い， $100\text{K}$  から  $200\text{K}$  まではチオコールLP31（東レチオコール）を用いた。 $150\text{K}$  以上の高温ではシリコーン系コーティング剤806（東レシリコーン）およびアロンアルファ（東亜合成化学）を試料との相性により使い分けた。

試料の温度を計る温度計には  $40\text{K}$  以下の低温領域ではセルノックス抵抗温度計CX-1030（Lake Shore 社）を用いた。 $20\text{K}$  以上の高温領域では白金抵抗温度計PT-111（Lake Shore 社）を用いた。また温度計と試料の熱接触を良好な状態にするためアピエゾングリースを用いた。

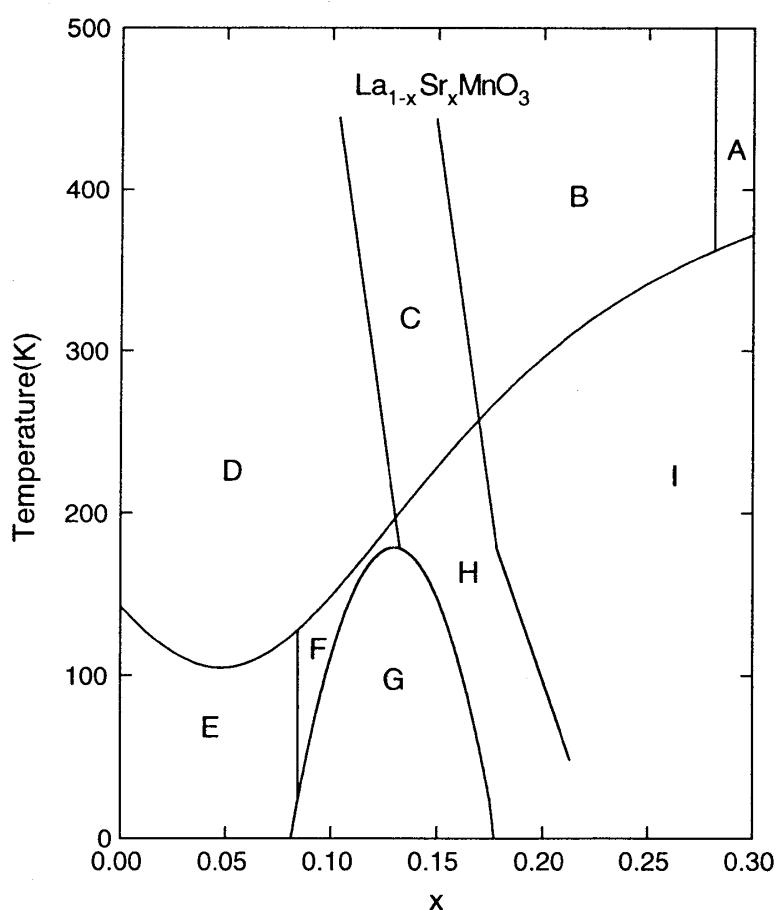
#### 参考文献

- 3-1) 後藤輝孝，鈴木孝至，田巻明，大江洋一，中村慎太郎，藤村忠雄；東北大学科学計測研究所報告第38巻 (1989) 65.
- 3-2) 後藤英昭，後藤輝孝，接待力生；東北大学科学計測研究所報告 第41巻 (1992) 95.

## 第4章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

### 4.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の基礎物性

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は巨大磁気抵抗の発見以来、詳しい研究が進められてきた。構造相転移、反強磁性相および強磁性相の出現、金属-絶縁体転移、電荷秩序転移など極めて興味深い相図が明らかとなってきた。このような $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の複雑な相図にはスピン、電荷、軌道の3つの自由度が互いに絡み合っていると考えられる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図を図4.1.1に示す<sup>4-1,2,3)</sup>。以後 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の基礎物性と実験結果をこの相図をもとに概観する。



|      |      |       |    |        |         |      |     |           |
|------|------|-------|----|--------|---------|------|-----|-----------|
| 結晶構造 | 菱面体晶 | A,B,I | 磁性 | 常磁性    | A,B,C,D | 電気伝導 | 金属  | A,F,H,I   |
|      | 擬立方晶 | C,G,H |    | 強磁性    | F,H,I   |      | 絶縁体 | B,C,D,E,G |
|      | 斜方晶  | D,E,F |    | スピンカント | E       |      |     |           |
|      |      |       |    | 電荷秩序   | G       |      |     |           |

図4.1.1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は3次元ペロブスカイト型結晶構造をもつ<sup>4-4)</sup>。ストロンチウム濃度 $x$ や温度により菱面体晶や斜方晶の異なる結晶構造が存在する。2つの結晶構造を図4.1.2の(a)と(b)に示す。酸素(○)の八面体に囲まれた中心にマンガン(●)が位置し、そのすき間を埋めるようにランタンやストロンチウムが位置する。菱面体晶では単位格子中に2個の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の分子を含み、斜方晶では単位格子中に4個の分子を含む。

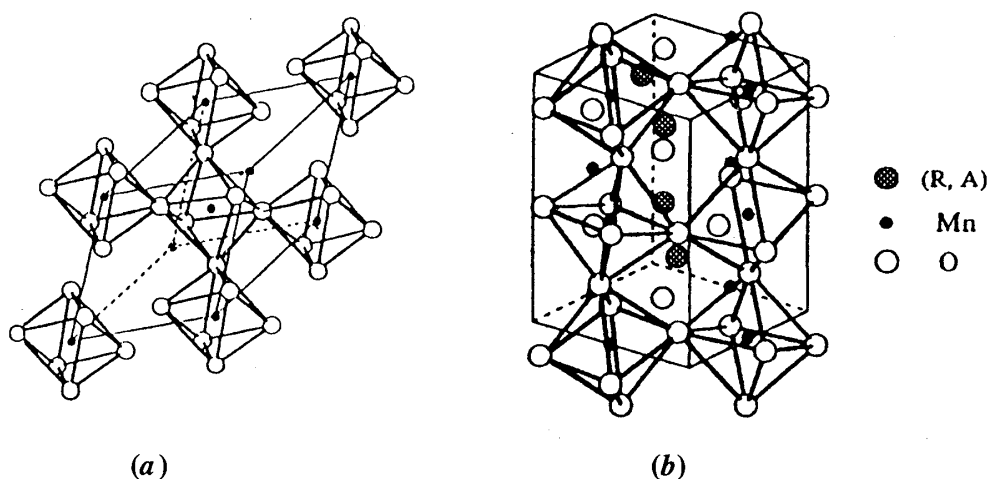


図4.1.2  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結晶構造。(a)は菱面体晶を示し、(b)は斜方晶を示す<sup>4-4)</sup>。

まず、母物質である $\text{LaMnO}_3$ の特徴について述べる。 $\text{LaMnO}_3$ の結晶構造は斜方晶である。また $\text{LaMnO}_3$ はモット絶縁体であり、約150Kで反強磁性転移を起こす。さらに $E_g$ 軌道( $3z^2-r^2$ 軌道)の軌道秩序が起きるが転移温度は明らかではない。図4.1.3に $\text{LaMnO}_3$ のスピンの整列状態を示す<sup>4-5)</sup>。反強磁性転移では $\text{LaMnO}_3$ のスピンは $ab$ 面内で平行であり、 $c$ 軸方向には反平行に並び、一般にA型反強磁性と呼ばれている。一方、軌道秩序において軌道は $ab$ 面内で反強的に並び( $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が交互に並ぶ)、 $c$ 軸方向には強的に並ぶ。これはC型反強磁性と同じ並び方である。

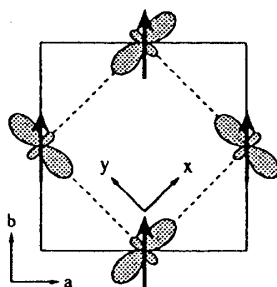


図4.1.3  $\text{LaMnO}_3$ の軌道とスピン状態<sup>4-5)</sup>。

しかし、ランタンをストロンチウムで希釈していくと磁気秩序は $x=0.08$ 付近で反強磁性から強磁性に変化する。これは、反強磁性的な超交換相互作用のため $3d$ 電子が局在するよりも強磁性的な二重交換相互作用により $3d$ 電子が伝導電子として動き回るほうがエネルギー的に得となるために起きると考えられている。図4.1.4に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの状態、軌道の状態を示し、モット絶縁体と二重交換相互作用について簡単に説明する。第1章で述べた様に $\text{LaMnO}_3$ はマンガンが $\text{Mn}^{3+}$ であり、 $T_{2g}$ 軌道は $S=3/2$ の局在スピンとなる。一方、 $\text{Mn}^{3+}$ の軌道自由度を持つ $E_g$ 軌道電子は伝導電子となる。図4.1.4の様に $E_g$ 軌道の電子は $S=3/2$ の局在スピンとフント則によって強磁性的に結合する。隣のマンガンサイトとは酸素を介して超交換相互作用が働くため反強磁性になる。隣のマンガンサイトの $E_g$ 軌道の電子が移ろうとしても同一サイト上で強いクーロン反発が起こり移動は起こりにくい。したがって電子は各サイト上で局在する傾向を示す。これがモット絶縁体の原理である。

$\text{LaMnO}_3$ をストロンチウムで希釈するとマンガンは $\text{Mn}^{3+}$ と、 $\text{Mn}^{3+}$ の $E_g$ 軌道にホールが入った状態である $\text{Mn}^{4+}$ が共存する。 $\text{Mn}^{3+}$ の $E_g$ 軌道の電子は、隣のサイトに $\text{Mn}^{4+}$ の $E_g$ 軌道のホールがあると飛び移ることができる。このとき $\text{Mn}^{3+}$ の $E_g$ 軌道がより移動しやすくなるためには、 $\text{Mn}^{3+}$ の $S=3/2$ の局在スピンと $\text{Mn}^{4+}$ の $S=3/2$ の局在スピンの強磁性的に並ぶのが最もエネルギーが得である。つまり $E_g$ 軌道の遷移エネルギーを得するために隣どうしのマンガンイオンが $E_g$ 軌道の電子、ホールを介して強磁性的に相互作用をする。これが二重交換相互作用である。

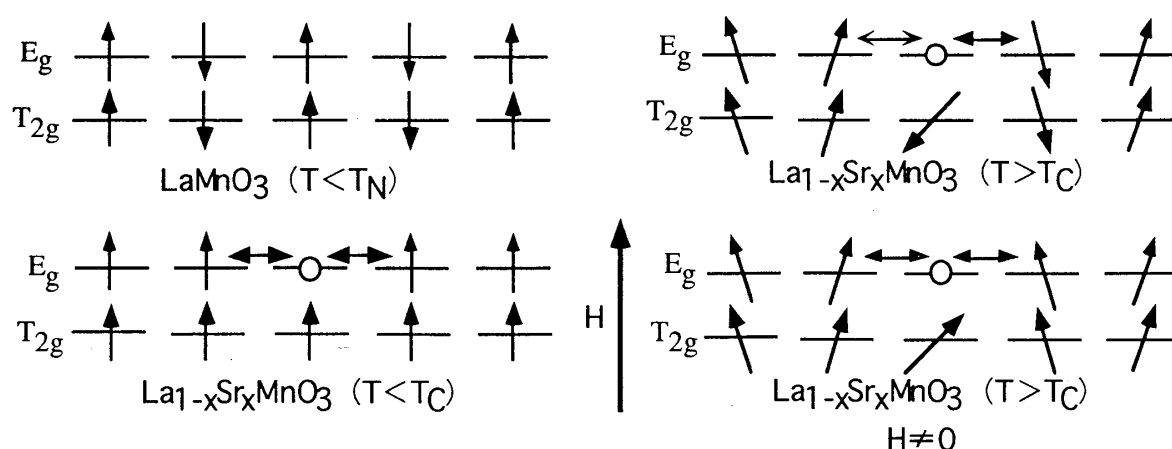


図4.1.4  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの状態、軌道の状態。



さらにストロンチウムで希釈すると  $E_g$  軌道の電子が遷移しやすくなり、強磁性転移温度で金属-絶縁体転移をおこす。また、 $x=0.165$  付近の濃度では巨大な負の磁気抵抗(CMR, Colossal Magnetoresistance)を示す。磁場を印化するとスピンは強磁性的になる。したがって  $E_g$  軌道の電子は磁場が強くなるにつれ移動しやすくなり、巨大な負の磁気抵抗を生み出す。各濃度の試料における電気抵抗率の温度変化を図4.1.5に示す<sup>4-1)</sup>。電気抵抗率は大きな濃度依存性を示す。また、巨大な負の磁気抵抗を示す  $x=0.175$ ,  $x=0.2$  の試料における磁場中での電気抵抗率の温度変化を図4.1.6に示す<sup>4-1)</sup>。

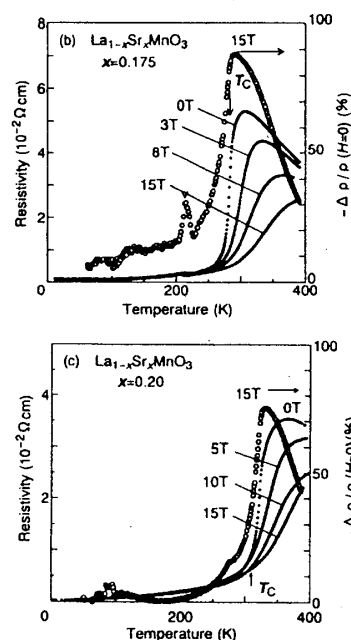
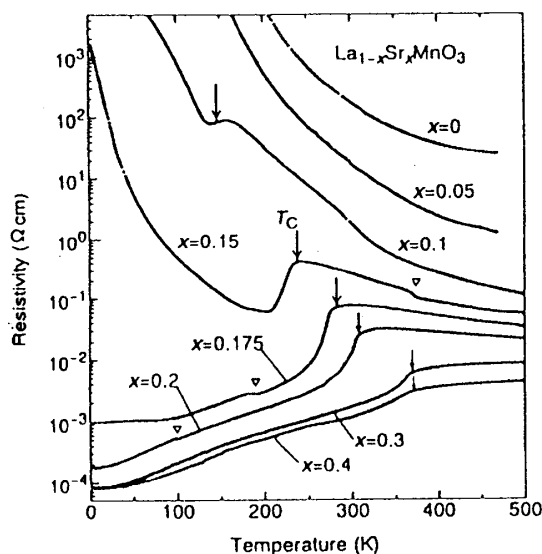


図4.1.5  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電気抵抗率 図4.1.6  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.175, 0.2$ ) の磁場中の電気抵抗率の温度変化<sup>4-1)</sup>。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の結晶構造は菱面体晶もしくは斜方晶である。同じ斜方晶でも、濃度  $x=0.125$  などでは2つの異なる斜方晶が存在する。1つは立方晶に非常に近い擬立方晶相であり、もう1つは歪みが大きい斜方晶である。図4.1.7(a), (b) に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の中性子散乱の実験結果を示す<sup>4-2)</sup>。図4.1.7(a)の  $x=0.125$  の試料における散乱強度の波数変化には100K, 300Kでは1つのピークしか見られないが、200Kでは2つのピークが見られる。これは100K, 300Kでは擬立方晶( $a=b=c$ )であり、

その中間相である**200K**では正方晶的な斜方晶( $a=b \neq c$ )であることを意味している。また、図4.1.7(b)に示すように $x=0.1$ の試料は歪みの大きい斜方晶であり、 $x=0.15$ の試料は擬立方晶である。 $x=0.17$ の試料は約**190K**以上で菱面体晶であり、約**190K**以下では擬立方晶である。さらに、それぞれの相における格子定数を表4.1.1に示す。 $b$ 軸が斜方晶の長軸であり、 $b/\sqrt{2}$ は仮想立方晶の格子定数である。仮想立方晶の格子定数の最長軸と最短軸との差は、 $x=0$ の試料では**5.13%**と立方晶からずれているが、 $x=0.125$ の試料では $O'$ （斜方晶）相では**1.29%**であり、 $O^*$ （擬立方晶）相では**0.27%**と立方晶に非常に近い。 $x=0.17$ の試料の $O^*$ 相は**0.92%**である。

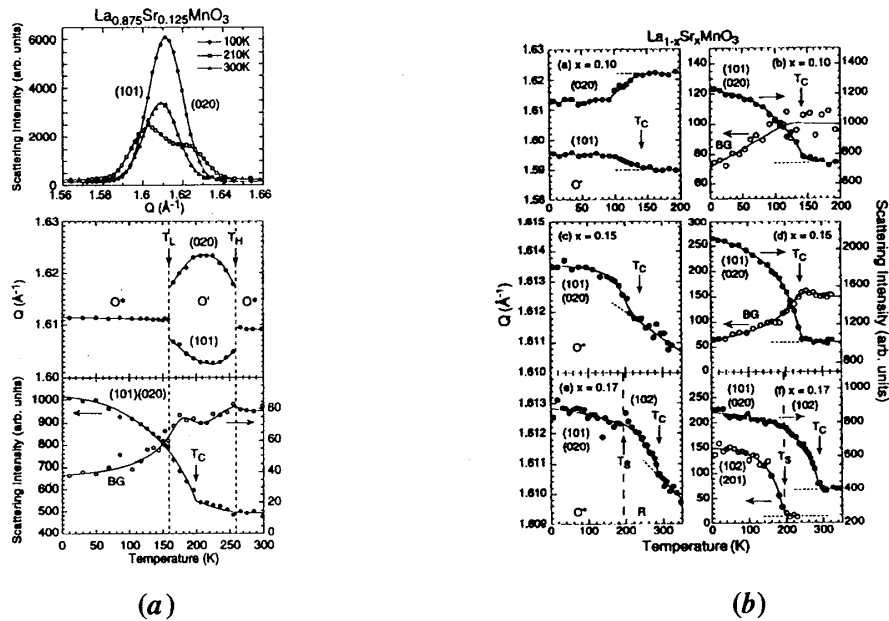


図4.1.7  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の中性子散乱<sup>4-2)</sup>。(a)は $x=0.125$ の測定結果を示し、(b)は上から順に $x=0.1$ ,  $x=0.15$ ,  $x=0.17$ の測定結果を示している。

表4.1.1 格子定数及びMn-O結合の距離。

TABLE I. Lattice parameters and Mn-O bond lengths for the insulating  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  samples in the  $Pnma$  setting.  $O_x$  and  $O_z$  denote bond lengths within the  $ac$  plane, while  $O_y$  denotes those towards the  $b$  axis.

|       | $x$   | $T$ (K) | $a$ (Å)  | $b/\sqrt{2}$ (Å) | $c$ (Å)   | $O_x$ (Å) | $O_y$ (Å) | $O_z$ (Å) |
|-------|-------|---------|----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $O'$  | 0.0   | 200     | 5.727(1) | 5.433(1)         | 5.529(1)  | 1.91(3)   | 1.97(1)   | 2.18(2)   |
|       | 0.04  | 200     | 5.697(1) | 5.451(1)         | 5.547(1)  | 1.91(2)   | 1.97(1)   | 2.16(2)   |
|       | 0.075 | 200     | 5.611(1) | 5.451(1)         | 5.538(2)  | 1.90(5)   | 1.97(1)   | 2.12(4)   |
|       | 0.10  | 200     | 5.586(1) | 5.455(1)         | 5.540(1)  | 1.91(5)   | 1.97(1)   | 2.09(4)   |
|       | 0.125 | 210     | 5.561(2) | 5.489(1)         | 5.556(2)  | 2.0(1)    | 1.99(2)   | 2.0(1)    |
| $O^*$ | 0.125 | 30      | 5.532(4) | 5.522(3)         | 5.536(3)  | 2.0(2)    | 2.01(3)   | 2.0(2)    |
|       |       | 300     | 5.537(3) | 5.530(3)         | 5.545(2)  | 2.0(2)    | 2.02(3)   | 2.0(2)    |
|       | 0.15  | 209     | 5.479(3) | 5.511(2)         | 5.517(2)  | 1.9(1)    | 2.02(2)   | 2.0(1)    |
| $R$   | 0.17  | 150     | 5.473(2) | 5.490(2)         | 5.524(2)  | 1.96(8)   | 1.99(2)   | 1.96(8)   |
|       | 0.17  | 210     | 5.522(1) |                  | 13.347(3) | 1.97(1)   | 1.97(1)   | 1.97(1)   |

また、 $x=0.125$ 付近では低温相（図4.1.1の相図におけるE相）で電荷秩序が起きると報告されている<sup>4-3)</sup>。中性子散乱の実験から報告されている $x=0.125(1/8)$ の電荷秩序パターンを図4.1.8に示す。●は $\text{Mn}^{3+}$ であり、○は $\text{Mn}^{4+}$ である。電荷秩序における単位格子は $a$ 軸方向に2個、 $b$ 軸方向に2個、 $c$ 軸方向に4個の合計16個の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ から成り立っている。 $ab$ 面内では $\text{Mn}^{3+}$ だけが並ぶ相と4個のうち1つが $\text{Mn}^{4+}$ になる相が交互に入る。

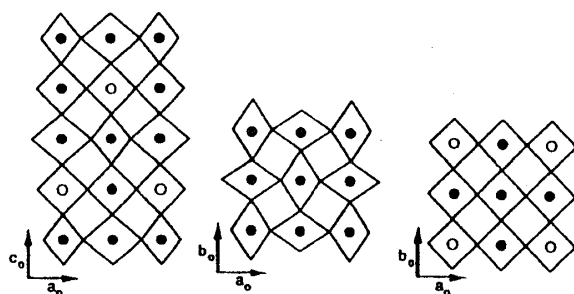


図4.1.8  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ の電荷秩序パターン<sup>4-3)</sup>。

## 4.2 実験結果

本研究では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.12, 0.165, 0.3$ )の試料について超音波を用いて弾性定数の測定を行い、軌道秩序や電荷秩序について研究を行った。

$x=0.3$ の試料は4Kから400Kの温度範囲で菱面体晶の結晶構造をとる。したがって $x=0.3$ の試料は菱面体晶における弾性定数のモードで測定を行なった。また、 $x=0.12$ の試料の結晶構造は約290K以上で擬立方晶であり、約145Kから約290Kの温度範囲では斜方晶となり、約145K以下では擬立方晶にもどる。弾性定数の測定において擬立方晶は近似的に立方晶として扱ってもその影響が無視できるほど小さい。したがって $x=0.12$ の試料は立方晶の弾性定数のモードで測定を行なった。さらに $x=0.165$ の試料は約310K以上で菱面体晶であり、約310K以下では擬立方晶である。したがって $x=0.165$ の試料は菱面体晶と立方晶のそれぞれの弾性定数のモードで測定を行った。

図4.2.1に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の擬立方晶相における結晶軸の取り方を示す。本来の立方晶ペロブスカイト構造におけるマンガンは単純格子を組んでおり図4.2.1の破

線である。立方晶の $[xyz]$ 軸は斜方晶の $[x'y'z']$ 軸と比較すると $z$ 軸は等しいが、 $x$ 軸、 $y$ 軸は図4.2.1に示した様に $45^\circ$ ずれている。立方晶の弾性定数のモードの測定には、結晶軸に $[xyz]$ 軸を用いた。また、弾性定数は試料中を超音波を伝搬させて測定するので、立方晶の弾性定数のモードに対する超音波の進行方向と変位方向を $[xyz]$ 軸を用いて表4.2.1に示す。

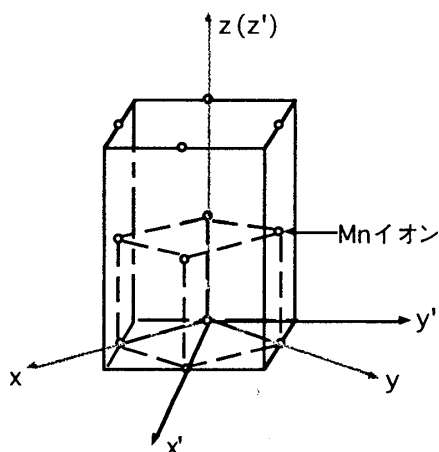


図4.2.1 擬立方晶での軸.

表4.2.1 立方晶の弾性定数に対する超音波の進行方向と変位方向.

| 弾性定数                | 進行方向  | 変位方向                  |
|---------------------|-------|-----------------------|
| $C_{11}$            | [001] | [001]                 |
| $(C_{11}-C_{12})/2$ | [110] | [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] |
| $C_{44}$            | [001] | [100]                 |

菱面体晶の場合、図4.2.2の様に3回軸を $z$ 軸とおき、それに垂直な三角形の面内で頂点と三角形の重心を結んだ線を $x$ 軸とし、それに垂直な方向を $y$ 軸とおいた。菱面体晶での $z$ 軸は立方晶の $[111]$ に対応している。また、菱面体晶の弾性定数のモードに対する超音波の進行方向と変位方向を菱面体晶の軸で表4.2.2に示す。但し菱面体晶の弾性定数は立方晶の弾性定数と混乱しないために**Rhom**をつけた。

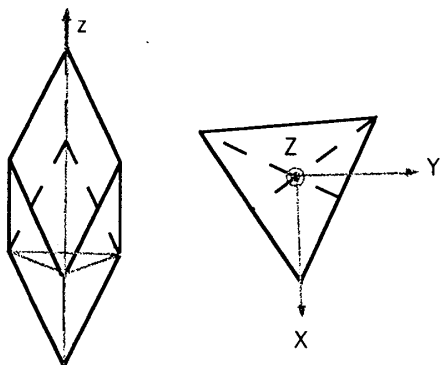


図4.2.2 菱面体晶での軸.

表4.2.2 菱面体晶の弾性定数に対する超音波の進行方向と変位方向.

| 弾性定数                   | 進行方向  | 変位方向  |
|------------------------|-------|-------|
| $C_{11}^{\text{Rhom}}$ | [100] | [100] |
| $C_{33}^{\text{Rhom}}$ | [001] | [001] |
| $C_{44}^{\text{Rhom}}$ | [001] | [100] |
| $C_{66}^{\text{Rhom}}$ | [100] | [010] |

### 4.2.1 $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の弾性定数

$\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の電気抵抗率の温度変化を図4.2.3に示す。  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  は、まず約310Kで菱面体晶から擬立方晶への構造相転移が起こる。続いて約260Kの強磁性転移で大きな金属-絶縁体転移が起こり電気抵抗が2桁も大きく減少する。さらに約120Kで電荷秩序転移が発生し、再び降温に従い電気抵抗率が増大する。また、  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  は巨大な負の磁気抵抗を持つ。  $x=0.165$  の試料についての磁場中での電気抵抗率の実験は行われていないので、濃度がもっとも近い  $x=0.15$  の試料の磁場中での電気抵抗率の温度変化を図4.2.4<sup>4-3)</sup> に示す。磁場をかけると強磁性転移温度付近で2桁も電気抵抗が減少しているのが分かる。

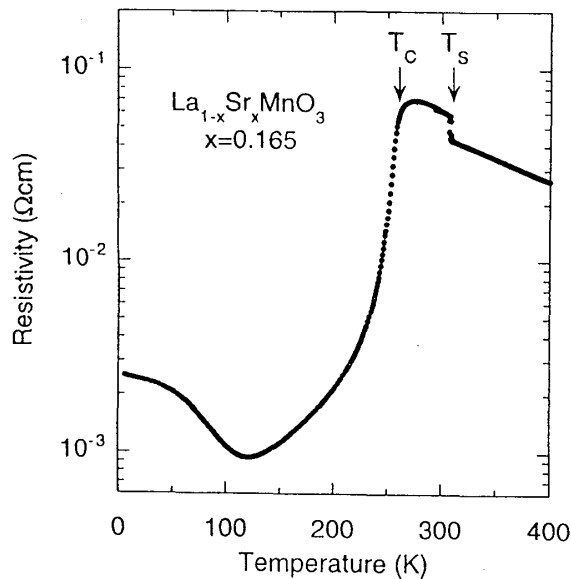


図4.2.3  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の電気抵抗率の温度変化。

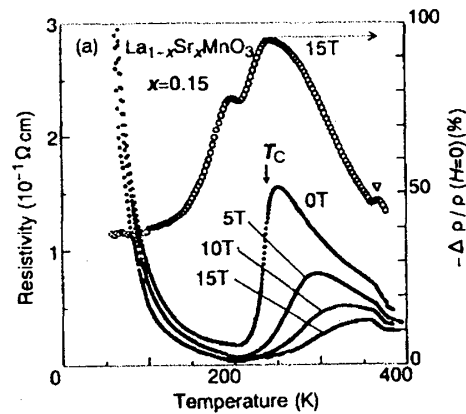


図4.2.4  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  の電気抵抗率の磁場中での温度変化<sup>4-3)</sup>。

$\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の弾性定数の零磁場下での測定結果を図4.2.5に示す。図4.2.5は昇温で測定した弾性定数であり、測定範囲は2Kから400Kである。全ての弾性定数で電荷秩序転移温度  $T_{co}=100\text{K}$ 、強磁性転移温度  $T_c=260\text{K}$ 、構造相転移温度  $T_s=310\text{K}$  で異常が観測された。但し図4.2.5の弾性定数  $C_{ij}^{\text{Rhom}}$  は菱面体晶に定義してある。

電荷秩序転移は横波モードの  $C_{44}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  よりも縦波のモードである  $C_{11}^{\text{Rhom}}$  ,

$C_{33}^{\text{Rhom}}$ に顕著に異常が見られた。また、弾性定数 $C_{11}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{33}^{\text{Rhom}}$ が極小を示した温度は約100Kであり、図4.2.3に示した電気抵抗率が極小値を示す温度と約20Kの差がある。強磁性転移温度では、特に縦波モードの $C_{11}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{33}^{\text{Rhom}}$ に大きな異常が見られた。強磁性転移温度でこれほど大きな弾性定数の変化が見られるのはまれであり、例えば希土類化合物における反強磁性転移などでは弾性定数に折れ曲がりが見られる程度である。

次に、対称化された歪みに対応する弾性定数を図4.2.6に示す。弾性歪み $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ に対応する弾性定数は $C_B^{\text{Rhom}} = (2C_{11}^{\text{Rhom}} + 2C_{12}^{\text{Rhom}} - C_{33}^{\text{Rhom}})/3$ である。また $\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$ に対応する弾性定数は $(2C_{33}^{\text{Rhom}} - C_{11}^{\text{Rhom}} - C_{12}^{\text{Rhom}})/2$ である。これらの弾性定数は $C_{11}^{\text{Rhom}}$ と $C_{33}^{\text{Rhom}}$ と $C_{66}^{\text{Rhom}} = (C_{11}^{\text{Rhom}} - C_{12}^{\text{Rhom}})/2$ の測定結果から計算で求めた。菱面体晶では $\varepsilon_B$ のみならず $\varepsilon_u$ も全対称表現の基底となっている。図4.2.6から強磁性転移ではバルクモジュラス $C_B^{\text{Rhom}}$ に顕著な異常が見られる。また、電荷秩序転移では $C_B^{\text{Rhom}}$ にのみソフト化が観測された。したがって、 $x=0.165$ における電荷秩序転移は全対称歪み $\varepsilon_B$ と結合する電荷揺らぎが重要と考えられる。実際、 $x=0.165$ の試料の電荷秩序転移においては対称性を伴う構造相転移の報告はされていない。約310Kの構造相転移においても弾性定数の全モードで異常が見られた。また、約310K付近で大きな温度ヒステリシスが見られ、構造相転移は1次転移であることを示唆している。

また、弾性定数 $C_{44}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{66}^{\text{Rhom}}$ に構造相転移点へ向かって小さなソフト化が観測された。このソフト化は $\text{Mn}^{3+}$ イオンの $E_g$ 軌道の四重極子と歪みとの相互作用によるヤーンテラー効果と考えられ、 $E_g$ 軌道の揺らぎによる四重極子感受率で解析した。 $x=0.165$ の試料では単位体積当りの $E_g$ 軌道を有する $\text{Mn}^{3+}$ イオンの数は $N=1.40 \times 10^{22}$ 個/ $\text{cm}^3$ となる。四重極感受率による解析の結果を図4.2.7, 図4.2.8の実線で示した。 $C_{44}^{\text{Rhom}}$ では四重極-歪み相互作用の大きさは $|\mathbf{g}_{T3}^{(1)}| = 120\text{K}$ と見積もられる。この結合定数は希土類化合物と比較して同程度の大きさである。また、四重極子相互作用の強さを示す結合定数は $\mathbf{g}_{T3}^{(1)}$ はほとんどゼロと見積もられ、四重極子間の相互作用は非常に小さいと考えられる。但しバックグラウンドは $C_{44}^0 = (-5 \times 10^{-4} T + 4.0) \times 10^{11} \text{erg/cm}^3$ とした。また、 $C_{66}^{\text{Rhom}}$ では四重極子-歪み相互作用の大きさは $|\mathbf{g}_{T3}^{(2)}| = 132\text{K}$ と見積もられた。また、四重極子相互作用の大きさである $\mathbf{g}_{T3}^{(2)}$ も無視できるほど小さく見積もられた。こうして $C_{66}^{\text{Rhom}}$ の四重極子-歪み相互作用

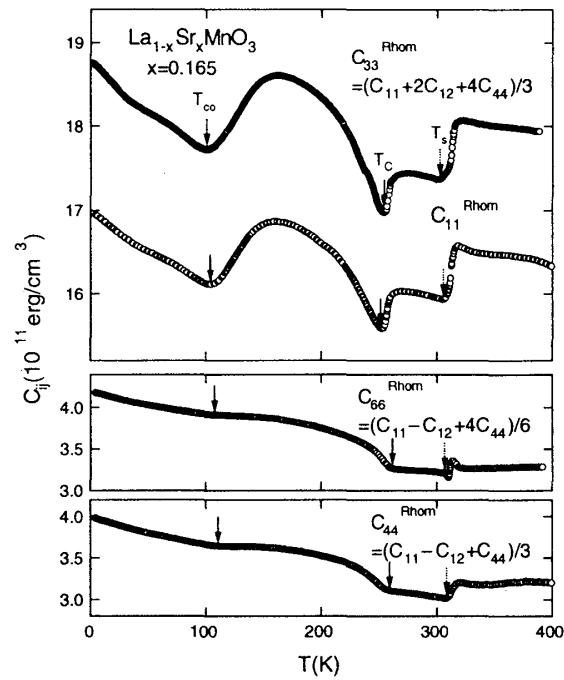


図4.2.5  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の弾性定数の温度変化．菱面体晶の結晶軸で弾性定数  $C_{ij}^{\text{Rhom}}$  を定義した． $C_{11}^{\text{Rhom}}$  と  $C_{33}^{\text{Rhom}}$  は縦波超音波， $C_{44}^{\text{Rhom}}$  と  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  は横波超音波で測定した．

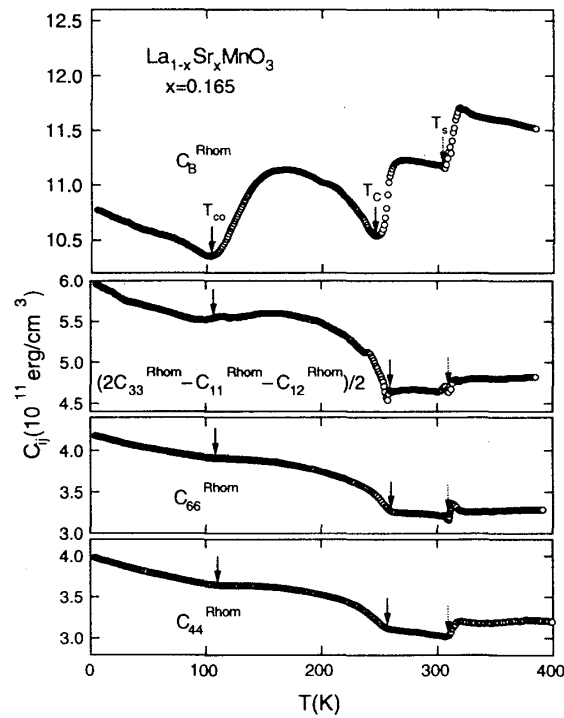


図4.2.6  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の対称歪みに対応する弾性定数の温度変化．菱面体晶の結晶軸で弾性定数を定義した．

や四重極子相互作用の結合定数は $C_{44}^{\text{Rhom}}$ のそれとほぼ同じ程度に値となった．但しバックグラウンドは $C_{66}^0 = (-5 \times 10^{-4} T + 3.8) \times 10^{11} \text{erg/cm}^3$ とした．

また，図4.2.5から分かるように縦波 $C_{11}^{\text{Rhom}}$ ， $C_{33}^{\text{Rhom}}$ は40K付近の低温で弾性定数に小さな折れ曲がりが見測されたが理由は不明である．

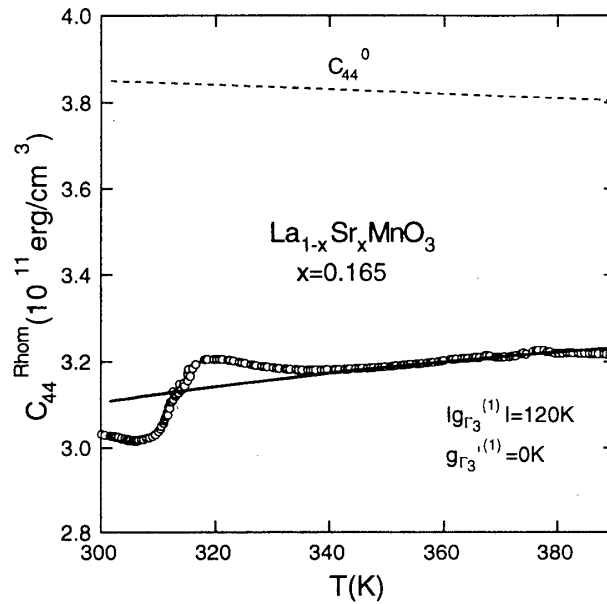


図4.2.7  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の構造相転移点 $T_s=310\text{K}$ より高温相での弾性定数 $C_{44}^{\text{Rhom}}$ の温度変化．実線は四重極子感受率による理論値である．

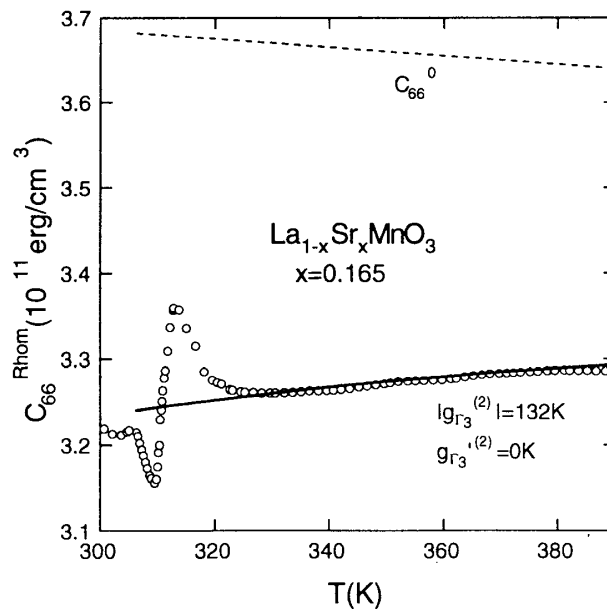


図4.2.8  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の構造相転移点 $T_s=310\text{K}$ より高温相での弾性定数 $C_{66}^{\text{Rhom}}$ の温度変化．実線は四重極子感受率による理論値である．



$x=0.165$ の試料は巨大な負の磁気抵抗を示す。このことは弾性定数などの他の物理量も外部磁場の影響を受ける可能性を示している。本研究では相転移での異常が最も顕著に現れた弾性定数 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の磁場依存性を詳しく研究するとともに、磁気相図を決定した。菱面体晶の[001]（立方晶の[111]）方向に磁場をかけた $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の測定結果を図4.2.9、図4.2.10に示す。

図4.2.9には弾性定数の相対変化 $\Delta C_{33}^{\text{Rhom}}$ の温度一定での磁場変化を示す。昇磁場過程で測定を行った。4.2K、278Kの磁場変化を除いて磁場を増大させるに従い $C_{33}^{\text{Rhom}}$ は単調に増大し、4.2Kでは逆に磁場を上げるにつれ、わずかではあるが $C_{33}^{\text{Rhom}}$ は減少し、零磁場での強磁性転移温度 $T_c=260\text{K}$ と構造相転移温度 $T_s=310\text{K}$ の間にある278Kでは $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の磁場変化は38kOe付近で極小をとった。この極小は強磁性転移に対応している。228K以下の強磁性相では弱磁場領域で極小をとり、磁場ヒステリシスを示す。極小は強磁性転移温度以上では見られないためドメインの影響であり、相転移ではないと考えられる。

図4.2.10には弾性定数 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の磁場一定での温度変化を示した。この結果は昇温で測定を行った。 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ には顕著な磁場依存性が見出された。 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ は電荷秩序転移温度 $T_{co}=100\text{K}$ で極小を示す。零磁場で約150Kから $T_{co}=100\text{K}$ に向かって示した大きなソフト化は磁場をかけてもほとんど変化しない。また磁場を80kOeまで増大させると電荷秩序転移温度 $T_{co}$ は約5Kだけ低温側にシフトした。強磁性転移温度における $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の異常は磁場を増大するにつれ小さくなり、40kOeでは識別できなくなる。また、零磁場における強磁性転移温度 $T_c=260\text{K}$ は磁場を増大させるにつれ高温側にシフトしていく。零磁場における構造相転移温度 $T_s=310\text{K}$ は磁場を増大させるにつれ低温側にシフトし、80kOeでは30K程度減少する。

弾性定数 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の磁場中測定から決定した磁気相図を図4.2.11に示す。図中のOは擬立方晶、Rは菱面体晶を表す。またParaは常磁性、Ferroは強磁性、COは電荷秩序相を表わす。

これまでの菱面体晶を基準にして超音波測定を行なった。既に述べたように $x=0.165$ の試料は擬立方晶であるので、立方晶を基準とした超音波測定を行なった。 $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の立方晶モードにおける弾性定数の温度変化を図4.2.12に示す。測定は昇温で行った。また弾性定数 $C_{11}$ と $(C_{11}-C_{12})/2$ の測定結果からバルクモジュラス $C_B=(C_{11}+2C_{12})/3$ を求めた。立方晶モードで測定した弾性定数においても電荷

秩序転移，強磁性転移，構造相転移でそれぞれ異常が観測された．

電荷秩序転移温度  $T_{co}=100\text{K}$  では特に弾性定数  $C_B$  に大きなソフト化が見られ， $(C_{11}-C_{12})/2$ ， $C_{44}$  には異常が見られなかった．また強磁性転移  $T_c=260\text{K}$  では  $C_B$  に大きなソフト化が見られ， $(C_{11}-C_{12})/2$ ， $C_{44}$  は降温に従い硬くなった．菱面体晶モードで測定した弾性定数でも電荷秩序転移では  $C_B^{\text{Rhom}}$  にのみソフト化が観測されたことから，電荷秩序転移ではバルクモジュラスに対応する全対称の電荷揺らぎモードの凍結であると考えられる．

また，構造相転移では全てのモードに明確な異常が見られた．最も注目すべきことは約  $400\text{K}$  から構造相転移点  $T_s=310\text{K}$  に向けて横波モード  $(C_{11}-C_{12})/2$  にソフト化が観測され， $C_{44}$  にはソフト化が見られなかったことである．

$(C_{11}-C_{12})/2$  のソフト化に対する四重極子感受率による解析の結果を図4.2.13に示す．結合定数は  $|\mathbf{g}_{\Gamma_3}|=110\text{K}$  であり，四重極子相互作用  $\mathbf{g}_{\Gamma_3}'$  はほとんど無視できる．バックグラウンドは  $(C_{11}^0-C_{12}^0)/2=(-5\times 10^{-4}T+4.5)\times 10^{11}\text{erg/cm}^3$  とした．このことから  $x=0.165$  の試料で  $\text{Mn}^{3+}$  イオンに対する強い四重極子-歪み相互作用が存在することが分かった．また  $\text{Mn}^{3+}$  イオン間の四重極子相互作用は非常に弱いと推測される．一方， $E_g$  軌道の揺らぎを考慮した四重極子感受率からはソフト化しないと期待される弾性定数  $C_{44}$  には，ソフト化は観測されておらず，本研究における四重極子感受率による解析が物理的根拠を持っていると言える．

また，約  $275\text{K}$  近傍で弾性定数  $C_{11}$  に異常が見出された．この温度での異常の原因は不明である．

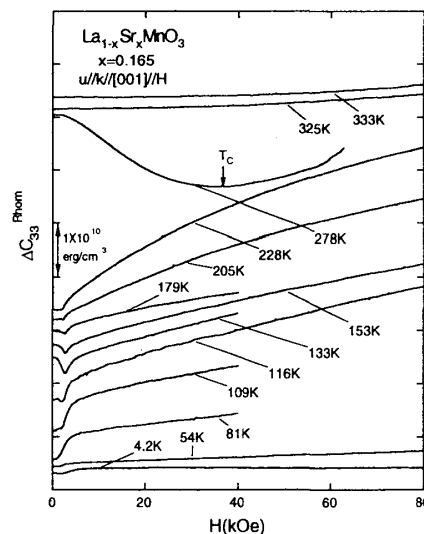


図4.2.9  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の温度一定での弾性定数の相対変化  $\Delta C_{33}^{\text{Rhom}}$  の磁場変化

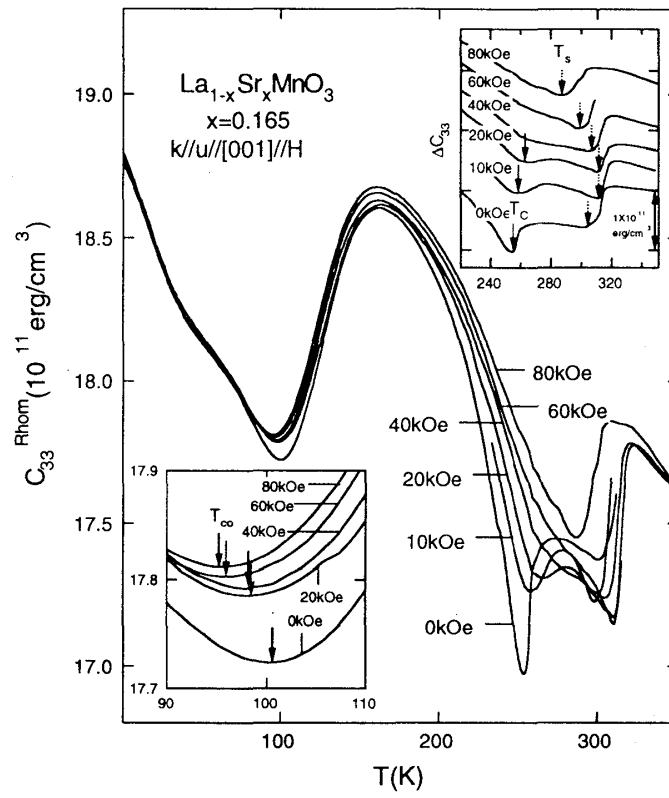


図4.2.10  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の一定磁場中での弾性定数  $C_{33}^{\text{Rhom}}$  の温度変化.

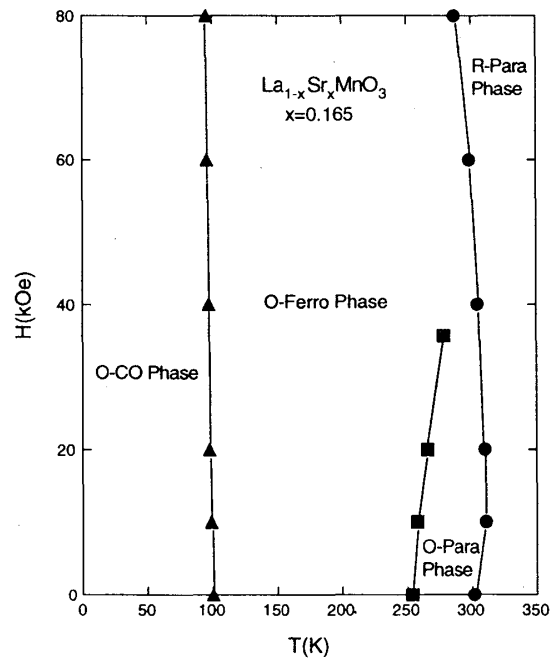


図4.2.11  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$  の磁気相図.

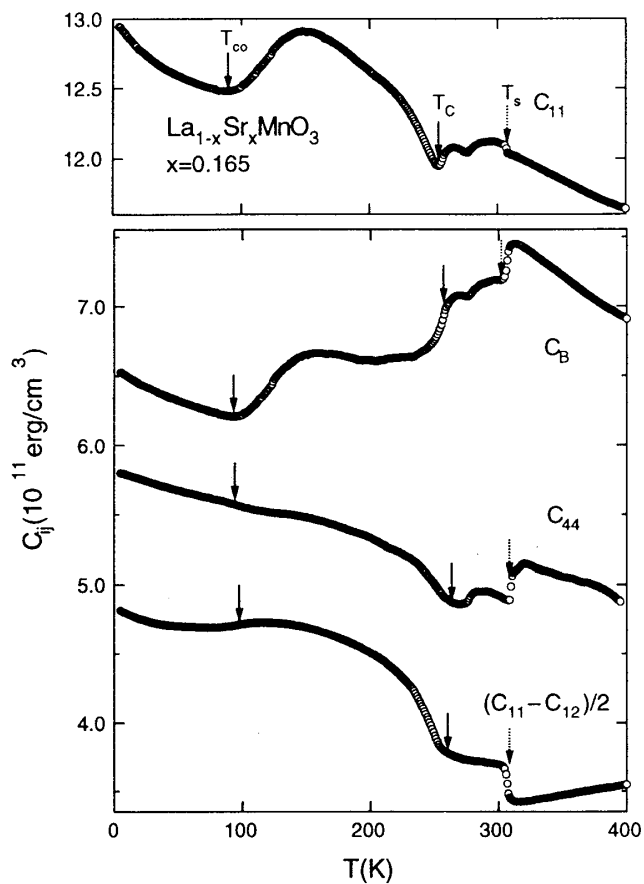


図4.2.12  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の弾性定数の温度変化. 弾性定数の定義に用いた結晶軸は立方晶を基準にした.

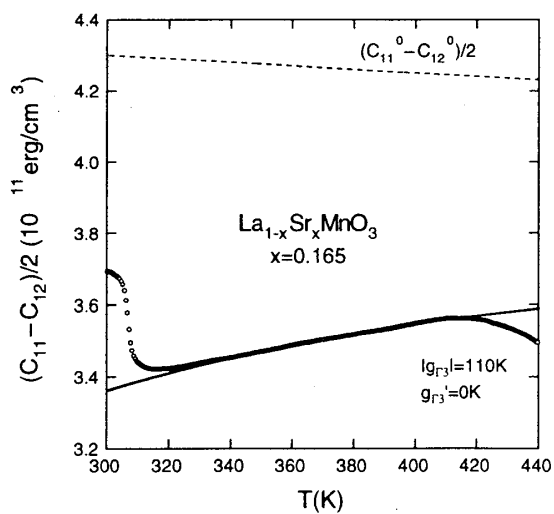


図4.2.13  $\text{La}_{0.835}\text{Sr}_{0.165}\text{MnO}_3$ の構造相転移点  $T_s = 310\text{K}$  より高温相での弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の温度変化. 実線は四重極子感受率による理論値である.

### 4.2.2 $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数

図4.2.14に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度変化を示す<sup>4-5)</sup>。  $x=0.12$ の試料の電気抵抗率を見ると、擬立方晶から斜方晶になる構造相転移温度 $T_s=290\text{K}$ で異常が見られる。また強磁性転移温度 $T_c=170\text{K}$ で電気抵抗率が減少し、さらに、電荷秩序転移温度 $T_{co}=145\text{K}$ で電気抵抗率の跳びが見られ絶縁体になる。電荷秩序転移では斜方晶から擬立方晶になる構造相転移を起こす。

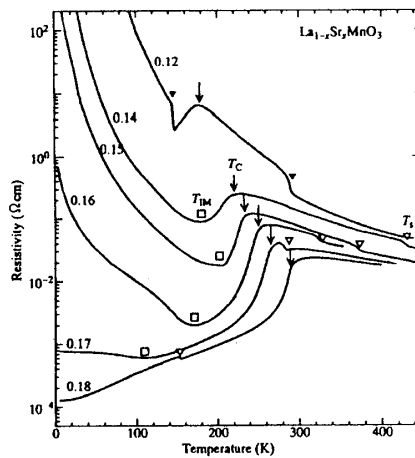


図4.2.14  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度変化<sup>4-5)</sup>。

$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数の温度変化を図4.2.15に示す。 $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数は降温で測定し、超音波の音速から決定した。 $x=0.12$ の試料の高温相は擬立方晶であるので、弾性定数を定義する結晶軸は立方晶に従った。

構造相転移温度 $T_s=290\text{K}$ では全ての弾性定数で異常が見られ、大きな弾性定数の温度ヒステリシスを示した。強磁性転移温度 $T_c=170\text{K}$ では相転移を示唆する弾性定数の異常を確認できなかった。さらに斜方晶から擬立方晶へのリエントラント構造相転移温度 $T_{co}=145\text{K}$ に対しては弾性定数 $C_{11}$ ,  $(C_{11}-C_{12})/2$ ,  $C_{44}$ にソフト化が観測された。

$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ にも400Kから構造相転移温度 $T_s=290\text{K}$ にかけて約30%の大きなソフト化が見られた。この $(C_{11}-C_{12})/2$ のソフト化の原因は $x=0.165$ と同様に $E_g$ 軌道の揺らぎであると考えられ、 $T_g$ 対称性を持つ四重極子 $O_2^0$ に対する四重極子感受率による解析を試みた。単位体積当りの $\text{Mn}^{3+}$ イオンの数は

$N=1.48 \times 10^{22}$ 個/cm<sup>3</sup>である。La<sub>0.88</sub>Sr<sub>0.12</sub>MnO<sub>3</sub>の弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ を四重極子感受率で解析した結果を図4.2.16に示す。結合定数は $|\mathbf{g}_{\Gamma_3}|=110\text{K}$ となった。この値は $x=0.165$ と同様に強い四重極-歪み相互作用が存在すること示唆している。またMn<sup>3+</sup>イオン間の四重極子相互作用は $\mathbf{g}_{\Gamma_3}'=17\text{K}$ と見積もられた。4f電子系では四重極子相互作用 $\mathbf{g}_{\Gamma_3}'$ は大きくても数K程度であるのに対し $x=0.12$ の試料では1桁大きな値が得られた。また $\mathbf{g}_{\Gamma_3}'$ が正值であることと非常に大きな値を持つことは四重極子間に強的な相互作用が強く働いていることを示唆している。したがって、結晶は構造相転移温度 $T_s=290\text{K}$ 以下で $\Gamma_3$ 対称性をもった正方晶歪み $\varepsilon_u$ や斜方晶歪み $\varepsilon_v$ が発生すると考えられる。実際にも図4.1.7の中性子散乱実験の散乱ピークの分裂から、 $x=0.12$ の試料の構造相転移温度 $T_s=290\text{K}$ では擬立方晶から正方晶的に歪むことが示唆されており、弾性定数の実験事実と矛盾しない。解析ではバックグラウンドは $(C_{11}^0-C_{12}^0)/2=(-5 \times 10^{-4}T+6.65) \times 10^{11}\text{erg/cm}^3$ とおいた。

また、電荷秩序転移温度 $T_{co}=145\text{K}$ 直上では $C_{44}$ は180Kから145Kの範囲で10%の大きなソフト化を示した。 $(C_{11}-C_{12})/2$ も同様に210Kから150Kの範囲で30%もの大きなソフト化を示した。 $(C_{11}-C_{12})/2$ や $C_{44}$ のソフト化は電荷揺らぎモードと歪みとの結合に起因していると考えられる。電荷秩序の機構は明確ではないが、ソフトモードの一般式

$$C_r = C_r^0 \left( \frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) \quad (4.1)$$

を仮定して、電荷秩序転移直上での弾性定数のソフト化を解析した。 $T_c$ は2次相転移での転移温度であり、 $\Theta$ は四重極子相互作用の大きさを表している。 $(C_{11}-C_{12})/2$ の(4.1)式による解析を図4.2.17の実線で示した。また、 $C_{44}$ の解析を図4.2.18の実線で示した。 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析から $T_c=150\text{K}$ 、 $\Theta=142\text{K}$ となった。 $(C_{11}^0-C_{12}^0)/2=(-1 \times 10^{-2}T+7.40) \times 10^{11}\text{erg/cm}^3$ とおいた。 $C_{44}$ の解析では $T_c=134\text{K}$ 、 $\Theta=132.5\text{K}$ が得られた。 $C_{44}^0=(-4 \times 10^{-3}T+6.77) \times 10^{11}\text{erg/cm}^3$ とおいた。電荷秩序転移温度 $T_{co}=145\text{K}$ 直上において $x=0.12$ の試料では $(C_{11}-C_{12})/2$ および $C_{44}$ に顕著なソフト化が観測された。しかし、バルクモジュラス $C_B$ は $T_{co}=145\text{K}$ 直上で増大した。この $x=0.12$ の試料での結果は、 $x=0.165$ の試料の電荷秩序ではバルクモジュラス $C_B$ にのみ大きなソフト化が見られた結果と大きく相違している。 $x=0.125$ では電荷揺らぎを発生させているMn<sup>4+</sup>イオンが8個のマンガンイオンに1個の割合で発生し、格子

と整合していることと深く関連していると考えられ、詳しい解析が必要である。

また、 $T_{c0}=145\text{K}$ 以下で再び擬立方晶へリエントラント相転移をすると、超音波エコーは完全に消失した。このような巨大な超音波吸収は構造ドメインに原因があると推定される。

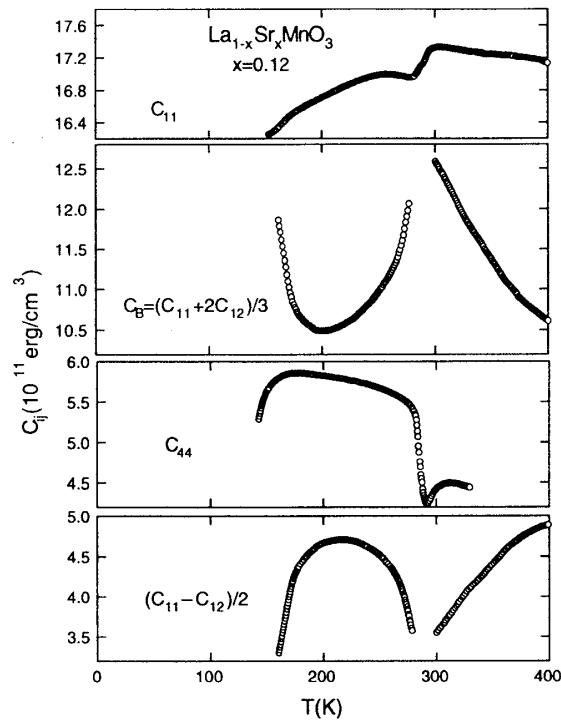


図4.2.15  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の弾性定数の温度変化。弾性定数を定義する結晶軸は立方晶に対応させた。

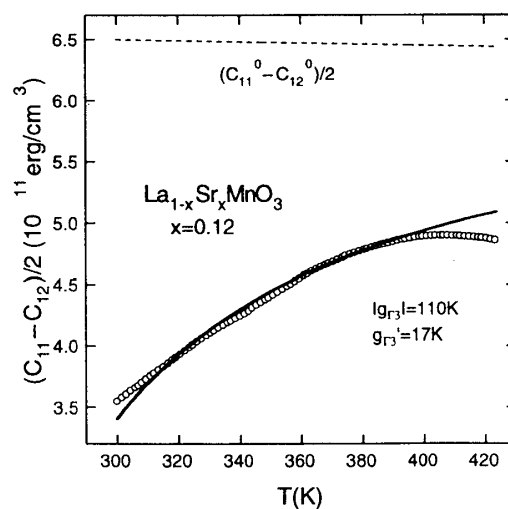


図4.2.16  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の構造相転移点  $T_s=290\text{K}$ より高温相での弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化。実線は四重極子感受率による理論値である。

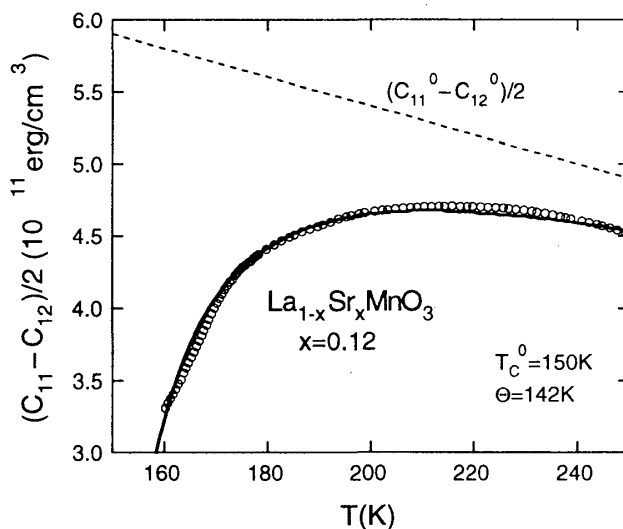


図4.2.17  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の電荷秩序転移点 $T_{\text{co}}=145\text{K}$ 直上での弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化. 実線は(4.1)式による理論値である.

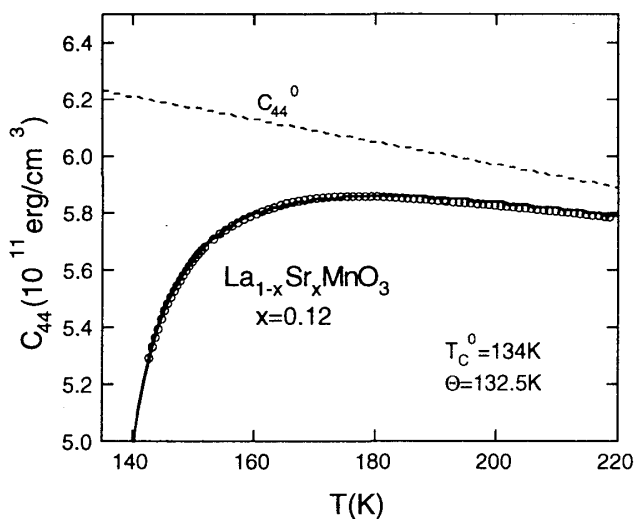


図4.2.18  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の電荷秩序転移点 $T_{\text{co}}=145\text{K}$ 直上での弾性定数 $C_{44}$ の温度変化. 実線は(4.1)式による理論値である.

### 4.2.3 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の弾性定数

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではストロンチウム濃度 $x$ を増やすと絶縁体から金属へと変化する. 前節で述べた $x=0.12$ は完全な絶縁体である.  $x=0.165$ は絶縁体から金属への移行の境界領域にあり巨大磁気抵抗など多彩な物性を示す. この節では金属的な性質を



示す  $x=0.3$  の試料の超音波測定を行なう。

まず、十倉グループによって測定された電気抵抗および磁化のデータを図 4.2.19 に示す<sup>4-3)</sup>。  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  は全温度領域で金属的であり約  $360\text{K}$  で強磁性転移を起こす。また強磁性転移に伴い電気抵抗が大きく減少しているのが分かる。

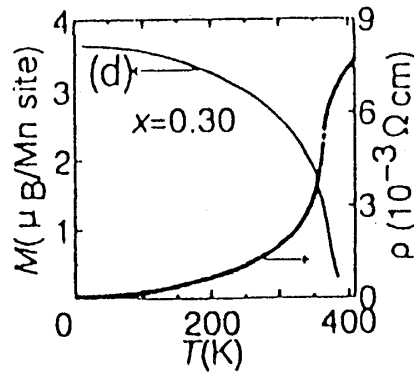


図4.2.19  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の電気抵抗および磁化<sup>4-3)</sup>。

零磁場で測定した  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の弾性定数の温度変化を図 4.2.20 に示す。測定範囲は  $4\text{K}$  から  $400\text{K}$  であり、測定は昇温で行なった。全ての弾性定数は強磁性転移温度  $T_c=360\text{K}$  で異常を示した。また、 $4\text{K}$  まで降温に従い弾性定数は単調に硬化し、ソフト化は観測されなかった。  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の結晶構造は全温度領域で菱面体晶であり、もしも  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの  $E_g$  軌道が局在しているならば、四重極子感受率では、  $\Gamma_3$  対称性の歪み  $\varepsilon_{yz}$ ,  $\varepsilon_{zx}$  と結合する弾性定数  $C_{44}^{\text{Rhom}}$  や  $\varepsilon_{xy}$ ,  $\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}$  と結合する弾性定数  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  に  $E_g$  軌道の揺らぎに起因するソフト化が期待される。しかし、図 4.2.20 に示した実験結果では弾性定数  $C_{44}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  のソフト化は観測されなかった。  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  では二重交換相互作用のため  $E_g$  軌道の  $3d$  電子は伝導電子の性格を持っており、金属相となっている。このように  $\text{Mn}^{3+}$  の四重極子を担う  $E_g$  軌道の  $3d$  電子は局在せず、遍歴しているために、四重極子の局在モデルを仮定した四重極子感受率による解析は  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  には適応できないと考えられる。また、音速を縦波は縦波と比べ、横波は横波と比べると三回軸に平行に伝搬させた縦波  $C_{33}^{\text{Rhom}}$ , 横波  $C_{44}^{\text{Rhom}}$  の音速は、三回軸に垂直に伝搬させた縦波  $C_{11}^{\text{Rhom}}$ , 横波  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  の音速に比べかなり速くなっていた。

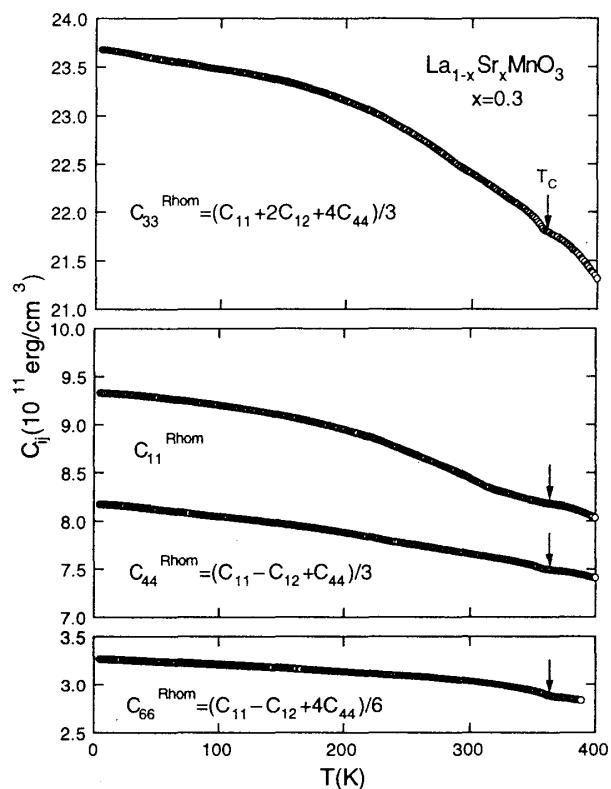


図4.2.20  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の弾性定数の温度変化. 弾性定数の定義には菱面体晶の結晶軸を用いた.

参考文献

- 4-1) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura : Phys. Rev. B 51 (1995) 14103.
- 4-2) H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota and H. Yoshizawa : Phys. Rev. B 53 (1996) 14709.
- 4-3) Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami and S. Katano : Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 904.
- 4-4) A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai, Y. Tomioka and Y. Tokura : Phys. Rev. B 54 (1996) 1716.
- 4-5) G. Matsumoto : J. Phys. Soc. Jpn. 29 (1970) 606.
- 4-6) Y. Moritomo, A. Asamitsu and Y. Tokura: Phys. Rev. B 56 (1997) 12190.

## 第5章 結論と課題

### 5.1 結論

本研究では、ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.12, 0.165, 0.3$ ) について超音波を用いた四重極子効果の研究を行った。

$x=0.12$ の試料では、構造相転移、電荷秩序転移に対応する弾性定数の異常が観測された。構造相転移温度  $T_s=290\text{K}$  直上では弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  が大きなソフト化を示すが、 $C_{44}$  は単調に増加した。これは、 $T_s=290\text{K}$  より高温側では  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの  $3d$  電子の局在描像が成り立ち、 $E_g$  軌道内で揺らいでいることを示唆している。 $(C_{11}-C_{12})/2$  のソフト化を四重極子感受率によって解析した結果、四重極子-歪み相互作用の結合定数を  $|g_{\Gamma_3}|=110\text{K}$  と決定した。 $x=0.12$  の試料では、 $\text{Mn}^{3+}$  イオンの四重極子-歪み相互作用の結合定数は希土類イオンの場合と同程度と見積もることができた。また、四重極子相互作用の結合定数は  $g_{\Gamma_3}'=17\text{K}$  と決定し、大きな正値を示すことが分かった。 $g_{\Gamma_3}'$  が大きな正値を示すことは、四重極子  $O_2^0$  の間に強的な強い相互作用が存在し、 $\Gamma_3$  対称性の歪み  $(2\varepsilon_{zz}-\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$  を発生させ、 $T_s=290\text{K}$  で結晶が擬立方晶から正方晶的に歪む構造相転移を起こすと推測できる。実際、中性子散乱実験では  $T_s=290\text{K}$  で  $a$ 、 $b$  軸は縮み、 $c$  軸は伸びる構造相転移を起こすと報告されており、超音波実験の結果と矛盾しない。

また、 $x=0.12$  の試料では、電荷秩序転移温度  $T_{co}=145\text{K}$  直上で  $(C_{11}-C_{12})/2$  および  $C_{44}$  の対称性を破る弾性定数のモードでソフト化を示した。特に、 $(C_{11}-C_{12})/2$  のソフト化が30%と大きいことから、電荷秩序転移温度で凍結する電荷揺らぎは  $\Gamma_3$  の対称性を持っている可能性がある。さらに、 $T_{co}=145\text{K}$  より低温側では、超音波エコーが完全に消失し、測定不可能であった。これは、 $T_s=290\text{K}$  以上の温度領域での擬立方晶相と  $T_{co}=145\text{K}$  以下の温度領域での擬立方晶では構造が異なることを示唆している。

$x=0.165$  の試料では、構造相転移、強磁性転移、電荷秩序転移に対応する弾性定数の異常が観測された。構造相転移温度  $T_s=310\text{K}$  直上で弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  が大きなソフト化を示し、 $C_{44}$  は単調に増加した。この結果は、 $x=0.12$  の試料と同様に  $x=0.165$  の試料も  $T_s=310\text{K}$  より高温側では  $\text{Mn}^{3+}$  イオンにおける  $3d$  電子が局在描像が

成り立ち、 $E_g$  軌道内で揺らいでいることを示唆している。さらに、 $T_s=310\text{K}$ 以下の温度領域では $(C_{11}-C_{12})/2$ のソフト化が観測されないことから、 $T_s=310\text{K}$ で軌道が凍結していると思われる。 $(C_{11}-C_{12})/2$ のソフト化を四重極子感受率で解析した結果、 $x=0.165$ の試料では四重極子-歪み相互作用の結合定数を $|g_{\Gamma_3}|=110\text{K}$ と決定した。この結果から $x=0.165$ の試料は、 $x=0.12$ の試料と同程度の強さの四重極子-歪み相互作用が存在することが分かった。他方、四重極子相互作用の結合定数は $g_{\Gamma_3}'=0\text{K}$ と見積もられ、 $x=0.12$ の試料とは異なり四重極子間に相関が無いように見える。さらに、 $x=0.165$ の試料では、菱面体晶の結晶軸での弾性定数を測定した結果、 $T_s=310\text{K}$ 直上で弾性定数 $C_{44}^{\text{Rhom}}$ 、 $C_{66}^{\text{Rhom}}$ にソフト化がみられ、同様に四重極子感受率で解析した。その結果、弾性定数 $C_{44}^{\text{Rhom}}$ では $|g_{\Gamma_3}^{(1)}|=120\text{K}$ 、 $g_{\Gamma_3}^{(1)}=0\text{K}$ となり、 $C_{66}^{\text{Rhom}}$ では $|g_{\Gamma_3}^{(2)}|=132\text{K}$ 、 $g_{\Gamma_3}^{(2)}=0\text{K}$ と見積もられた。

また、 $x=0.165$ の試料では、電荷秩序転移温度 $T_{co}=100\text{K}$ 直上で菱面体晶モード及び立方晶モードの弾性定数で、ともにバルクモジュラス $C_B$ のみにソフト化が観測された。したがって、 $x=0.165$ の試料では対称性を変えない $\Gamma_1$ の異常に起因した電荷揺らぎが存在すると考えられる。また、電荷秩序相では $x=0.12$ とは異なり最低温度の $2\text{K}$ まで測定することができた。電荷秩序相での超音波エコーの有無、電荷秩序に伴う弾性定数のソフトモードの違いから、 $x=0.12$ の試料と $x=0.165$ の試料の電荷秩序は異なるものであると推測される。さらに、 $x=0.165$ の試料では強磁性転移温度 $T_c=260\text{K}$ で菱面体晶モード及び立方晶モードの弾性定数で、ともにバルクモジュラス $C_B$ に大きな異常が現れた。一方、 $x=0.12$ の試料では強磁性転移に伴う弾性定数の異常は観測されなかった。したがって、 $x=0.165$ の濃度付近の強磁性転移は、他の濃度には見られないバルクモジュラスの異常を伴うと考えられる。

さらに、 $x=0.165$ の試料について菱面体晶の結晶軸での弾性定数 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ に $[001]$ （立方晶の軸で $[111]$ ）方向に磁場をかけ、磁気相図を決定した。電荷秩序転移に関しては磁場を増加させるに従い弾性定数 $C_{33}^{\text{Rhom}}$ のソフト化はほとんど変化せず、電荷秩序転移温度 $T_{co}=100\text{K}$ はわずかに低温側へ移動した。一方、強磁性転移温度 $T_c=260\text{K}$ は大きく高温側に移動する。また、強磁性転移温度における $C_{33}^{\text{Rhom}}$ の異常の大きさは磁場を増加させると急速に小さくなり、 $40\text{kOe}$ では強磁性転移は明確でなくなった。また、構造相転移温度 $T_s=310\text{K}$ は磁場を増大させると低温側へ移動し、 $80\text{kOe}$ の磁場で $30\text{K}$ ほど低温側に移動した。

$x=0.3$ の試料も菱面体晶の結晶軸での弾性定数の測定を行なった。しかし、弾性定数の温度変化では強磁性転移の異常は観測されたが、ソフト化が期待される  $C_{44}^{\text{Rhom}}$ ,  $C_{66}^{\text{Rhom}}$  など全モードで弾性定数のソフト化は観測されなかった。ソフト化が観測されなかったことは、 $x=0.3$ の試料では $3d$ 電子の $E_g^{(1)}$ 軌道の局在モデルを仮定した四重極感受率は意味を失っていることを示唆している。したがって、伝導電子を担う $\text{Mn}^{3+}$ イオンの $3d$ 電子の $E_g^{(1)}$ 軌道は遍歴していると考えられ、 $x=0.3$ の試料では電気電導率の実験結果から金属であることが報告されており、超音波からの見解は電気電導率の実験結果と一致している。

## 5.2 今後の課題

母物質である $\text{LaMnO}_3$ も $E_g$ 軌道の軌道秩序が起きると報告がある。 $\text{LaMnO}_3$ はSrで希釈してないためマンガンイオンは $\text{Mn}^{3+}$ だけで電荷の自由度は存在しない。軌道の弾性定数に与える影響を純粋に導き出すために $\text{LaMnO}_3$ の弾性定数を測定し、 $(C_{11}-C_{12})/2$ にソフト化が観測されるかどうかを確かめ $x=0.12$ ,  $0.165$ の試料と比較し検討する必要がある。

また、 $\text{Mn}^{3+}$ イオンの $3d$ 電子の $E_g$ 軌道の局在性などを調べるために、菱面体晶から擬立方晶へ構造相転移を起こす $x=0.165$ より金属的な $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ などの弾性定数の測定も必要である。

$x=0.12$ の試料と $x=0.165$ の試料の電荷秩序の違いが見られるので、 $0.12 < x < 0.165$ の試料の弾性定数の測定を行ない、電荷秩序相における超音波エコーの様子および弾性定数のソフトモードを研究し、連続的に変化していくのか、それとも断続的に変化するのか調べる必要がある。さらに、 $x=0.125(1/8)$ の試料の弾性定数の測定を行ない、電荷揺らぎモードを決定する必要がある。

$E_g$ 軌道だけではなく、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の様に $T_{2g}$ 軌道の軌道秩序の研究も必要である。 $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ は、バナジウムイオンが $\text{V}^{3+}$ となり $3d$ 電子を2個もつ。この $3d$ 電子は立方晶の結晶場中で $T_{2g}$ 軌道にスピンを平行にして2個入り、 $T_{2g}$ 軌道に1個のホールの自由度があると考えられる。 $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ は $T_{2g}$ 軌道の軌道秩序を起こし、斜方晶から単斜晶へ歪むことが報告されている。したがって、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同

じように立方晶モードで測定すれば $\Gamma_5$ 対称性の歪み( $\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy}$ )と結合する弾性定数 $C_{44}$ にソフト化が期待される。

また、電荷秩序が起きる物質も研究する必要がある。今のところ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は電荷揺らぎモードを特定できていないが、電荷秩序を起こす $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 、 $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ などの超音波実験を行なうことによって、電荷秩序と弾性定数の関係を明確にする必要がある。

今後とも3d電子系の遷移金属化合物における軌道秩序や電荷秩序の系統的な研究を行なう必要がある。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々に御協力いただきました。

新潟大学の後藤輝孝教授には研究全般に数えきれないほど御指導をいただき感謝しております。

東京大学の十倉好紀教授、朝光敦助教授には試料を提供していただいたうえ、有益な助言をいただきありがとうございます。

新潟大学の家富洋助教授、草部浩一助教授には副査として本論文をまとめるにあたり有益な助言をいただきました。

新潟大学の根本祐一助手には、親身になって実験の指導をしてもらい、また様々な助言をいただき、お世話になりました。

新潟大学のドンニ・アンドレアス助教授、東北大学の中村慎太郎助手、東京電機大学の森田憲吾助手には、手本として多くのことを学ばせてもらいました。

研究室では新潟大学の鈴木修氏（博士後期3年）には、様々な相談や議論をしていただきました。中野佳幸氏（博士前期2年）、後明均氏（博士前期1年）、堀野武信氏（博士前期1年）及び学部4年生の方々には実験のサポート及び様々なことを教えていただき苦楽を共にしてきました。秘書の鈴木正恵さんには事務的なことでお世話になりました。本当に研究室の皆さんありがとうございました。

最後に、陰ながら暖かく見守ってくれた家族に感謝します。